

**WO02070451**

**Title:**  
**SOPHTHALIC ACID GLYCOL ESTER SOLUTION**

**Abstract:**

**A substantially soluble solution of isophthalic acid in a glycol can be prepared and contacted with terephthalic acid, its ester, its oligomer, or combinations of two or more thereof. The solution can be used to incorporate isophthalic acid into polyester for bottle resins and fiber.**

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau



(43) International Publication Date  
12 September 2002 (12.09.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
**WO 02/070451 A1**

(51) International Patent Classification<sup>7</sup>: **C07C 67/08**,  
69/80, C08G 63/183, 63/81, 63/85, 63/86

(21) International Application Number: PCT/US02/04548

(22) International Filing Date: 17 January 2002 (17.01.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:  
09/795,278 28 February 2001 (28.02.2001) US

(71) Applicant: **E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY** [US/US]; 1007 Market Street, Wilmington, DE 19898 (US).

(72) Inventor: **DUAN, Jiwen, F.**; 207 Gingergate Drive, Apex, NC 27502 (US).

(74) Agent: **SHAY, Lucas, K.**; E.I. du Pont de Nemours and Company, Legal Patent Records Center, 4417 Lancaster Pike, Wilmington, DE 19805 (US).

(81) Designated States (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (*regional*): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Published:**

- with international search report
- before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

*For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.*

(54) Title: SOPHTHALIC ACID GLYCOL ESTER SOLUTION

(57) Abstract: A substantially soluble solution of isophthalic acid in a glycol can be prepared and contacted with terephthalic acid, its ester, its oligomer, or combinations of two or more thereof. The solution can be used to incorporate isophthalic acid into polyester for bottle resins and fiber.

**WO 02/070451 A1**

## ISOPHTHALIC ACID GLYCOL ESTER SOLUTION

FIELD OF THE INVENTION

This invention relates to a process for producing a substantially soluble isophthalic acid in glycol solution, to a process for using the solution in  
5 manufacturing a copolymer having repeat units derived from a carbonyl compound, isophthalic acid, and glycol, and to a process for producing the copolymer in the presence of a phosphorus compound.

BACKGROUND OF THE INVENTION

10 Polyesters are widely used to manufacture textile fibers and bottle resins. The largest volume polyester is polyethylene terephthalate (PET). Polypropylene terephthalate and polybutylene terephthalate are gaining importance. Polyester can be manufactured by combining a glycol such as ethylene glycol and a carbonyl compound such as dimethyl terephthalate (DMT) or terephthalic acid  
15 (TPA).

For example, DMT reacts with glycol to form bis-glycolate ester of terephthalate ("monomer") in the ester exchanger column. The monomer is polymerized by condensation reactions in one or two prepolymerizers and then a final polymerizer or finisher. TPA can be combined with a glycol to form a slurry  
20 at 60 to 80°C followed by injecting the slurry into an esterifier. Linear oligomer with degree of polymerization less than 10 is formed in one or two esterifiers at temperatures from 240°C to 290°C. The oligomer is then polymerized in one or two prepolymerizers and then in a final polymerizer or finisher at temperatures from 250°C to 300°C.

25 Additives such as catalysts, stabilizers, delusterants, and toners are often added to the DMT process before the ester exchanger, in the exchanger, or in the monomer before the prepolymerizer, or to the TPA slurry before the esterifier, in the esterifier, or in the oligomer before the prepolymerizer. Commercial polyester processes commonly use antimony compounds as polycondensation catalyst and

phosphorous compounds as stabilizers. *See generally*, Encyclopedia of Chemical Technology, 4<sup>th</sup> edition, John Wiley, New York, 1994, Volume 10, pages 662-685 and Volume 19, pages 609-653.

Many commercial processes have one common esterification process or  
5 one common ester exchange process, which supplies oligomer or monomer to several continuous polymerization (CP) processes. Some of the CP processes produce polyester for fibers, while other CP processes produce polyester for packaging materials or other products. Different polyester products require different additives. In the case where one esterification process or one ester  
10 exchange process supplies several CP processes, most additives are added to the oligomer or monomer before the prepolymerizer.

Polyesters are sometimes modified with addition of a co-monomer such as isophthalic acid (IPA). For example, PET for bottle resin contains 1 to 5% IPA and 99 to 95% TPA by mole. A few PET fibers such as low-melt binders contain  
15 10% to 45% IPA, and 90% to 55% TPA by mole, most PET for textile fiber does not contain IPA. Common practice in PET production is to have one common esterification process or ester exchange process to supply oligomer or monomer to two or more CP processes for different products, where some products need co-monomer and some do not. Currently two approaches are practiced for the  
20 addition of IPA co-monomer to PET.

One approach is to build a separate continuous esterification process to produce IPA oligomer at 240°C to 290°C, which is injected to TPA oligomer process or DMT monomer process which is to be used for packaging materials or fibers that require IPA. The injection temperature is normally higher than 240°C  
25 to avoid solidifying of IPA oligomer. In this approach, IPA goes to the products where it is needed. However, the separate esterification process for IPA oligomer is complicated and expensive.

Another approach is to add IPA slurry to TPA slurry or esterifier of the common esterification process. IPA slurry is generally produced by suspending



IPA powder or particles in a glycol at 60°C to 80°C. In this approach, the IPA goes to all the products whether it is desired or undesired.

Japanese Patent No. 11158260 discloses adding IPA slurry and ethylene glycol to TPA oligomer line to make copolymer. A sufficiently high flow rate of  
5 IPA slurry is required to avoid settling in the piping or injection nozzle and consequently shutting down the process. Japanese Patent No. 11209465 discloses adding a phosphorus compound to the IPA in ethylene glycol slurry and (PET) oligomer.

Therefore, there is an increasing need to develop a process for producing a  
10 substantially soluble IPA in glycol solution, which is less expensive and more flexible to operate than the known processes in manufacturing copolymer containing TPA and IPA.

#### SUMMARY OF THE INVENTION

A substantially soluble solution comprises isophthalic acid in a first  
15 glycol.

A process for producing a substantially soluble isophthalic acid in a first glycol solution comprises combining the isophthalic acid with the first glycol under an effective condition sufficient to substantially esterify the carboxyl group of the isophthalic acid with the glycol.

20 A process comprises contacting, optionally in the presence of a phosphorus compound and/or a catalyst, either (a) an isophthalic acid or substantially soluble isophthalic acid in a first glycol with a polymerization mixture comprising a carbonyl compound and a second glycol or (b) an isophthalic acid or substantially soluble isophthalic acid in a first glycol with an  
25 oligomer derived from a carbonyl compound and a second glycol under a condition effective to produce a copolymer comprising repeat units derived from the carbonyl compound or its ester, isophthalic acid and the first and/or second glycol.

### DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

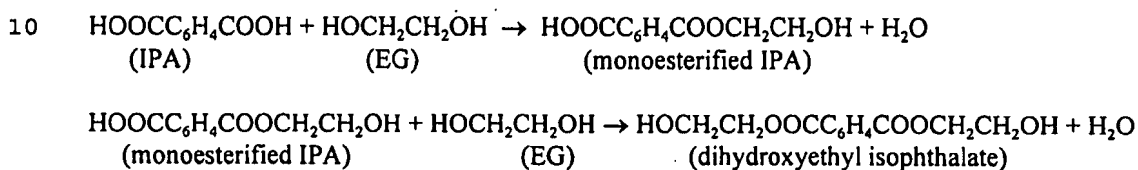
The term "substantially" refers to more than trivial and "substantially soluble" can mean that the concentration of insoluble isophthalic acid (IPA) in glycol is lower than 5 g, preferably lower than 2 g, and most preferably lower than 1 g per 100 g of glycol. The weight % of IPA in the solution can be in the range of from about 5% to about 75%, preferably about 5% to about 60%, more preferably 10% to 40 %, and most preferably 20% to 35 %, based on the total weight equaling 100%. A substantially soluble IPA in glycol solution generally remains soluble, without forming dispersion or gels, at room temperature (about 25°C).

The preferred first glycol can have 1 to about 10, preferably 1 to about 8, and most preferably 1 to 4 carbon atoms per molecule such as, for example, an alkylene glycol, a polyalkylene glycol, alkoxylated glycol, or combinations thereof. Examples of suitable glycols include, but are not limited to ethylene glycol, propylene glycol, isopropylene glycol, butylene glycol, 1-methyl propylene glycol, pentylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, polyoxyethylene glycol, polyoxypropylene glycol, polyoxybutylene glycol and combinations of two or more thereof. The most preferred glycol is ethylene glycol for it can be used in the production of a PET copolymer.

The process of the invention can be carried out by combining IPA with a glycol to form a slurry in any suitable vessel, container, or reactor. The slurry can be heated under any suitable condition effective to esterify about 50% to about 100%, preferably about 70% to about 98%, more preferably about 75% to about 95%, and most preferably 80% to 95% of the carboxyl groups in IPA, all mole %. A suitable condition can include a temperature in the range of from about 100°C to about 250°C, preferably about 140°C to 220°C, and most preferably 160°C to 190°C; a pressure that can accommodate the temperature range; and a period sufficient to substantially solubilize IPA in the glycol, generally about 1 minute to about 5 days, preferably about 10 minutes to about 2 days, and most preferably about 30 minutes to about 4 hours.

Wishing not to be bound by theory, it is believed that during the heating, the carboxyl groups in IPA are partially esterified by glycol, which is completely or substantially dissolved in glycol. This completely dissolved IPA solution can solidify or become gel when the solution is cooled.

5 When heated, one or two carboxyl groups of the IPA molecule can be esterified. In some cases, none is esterified. In case of IPA in ethylene glycol, the substantially soluble solution can contain bis(hydroxyethyl)isophthalate or dihydroxyethyl isophthalate, monoesterified IPA, unesterified IPA, ethylene glycol, and water as shown below.



15

Dimers, trimers, and tetramers of esterified IPA can also form as the reactions continue. For example, bis(hydroxyethyl)isophthalate, bis(hydroxypropyl)isophthalate, bis(hydroxybutyl)isophthalate, or combinations thereof can be formed. At the end of heating, the IPA solution can be cooled by  
 20 stopping the heat or cooled by any means known to one skilled in the art such as heat exchanger. The water generated can be kept in the solution, or partially or fully evaporated and condensed.

It is preferred that the substantially soluble IPA solution remains clear when cooled to room temperature. When the percentage of esterified carboxyl  
 25 groups is below 70% by mole, the solution may solidify or become partially gelled at room temperature, especially at higher original concentrations of IPA in glycol such as 40% to 50% (by weight) IPA.

When the percentage of esterified carboxyl groups is higher than 95% by mole, dimer, trimer, tetramer, and oligomer may form, which are dissolved in the  
 30 solution at high temperature but precipitate as solids in the solution at room temperature, which may affect fluidity of the solution. If the original concentration of IPA in glycol is high such as at 40% to 50% by weight and the

percentage of esterified carboxyl groups is higher than 95% by mole, the solution may contain gels from dimer, trimer, and oligomer at room temperature, which may affect fluidity of the solution. Those IPA solutions that solidify or form gel at room temperature can become clear solution again and be injected into TPA  
5 oligomer when heated.

The invention process can be a batch process that is simple and inexpensive to operate. It can also be carried out by any continuously methods known to one skilled in the art.

According to the invention, a catalyst can be present in the process to  
10 facilitate the production of a substantially soluble IPA solution. Any catalyst known to esterify a carbonyl compound can be used. The catalyst can be a cobalt, antimony, manganese, or zinc catalyst commonly employed in the manufacture of polyester, description of which is omitted herein because such catalyst is well-known to one skilled in the art. The catalyst composition also can comprise a  
15 titanium compound.

A preferred antimony compound can be any antimony compound that is substantially soluble in a solvent disclosed above. Examples of suitable antimony compounds include, but are not limited to, antimony oxides, antimony acetate, antimony hydroxides, antimony halides, antimony sulfides, antimony  
20 carboxylates, antimony ethers, antimony glycolates, antimony alcoholates, antimony nitrates, antimony sulfates, antimony phosphates, and combinations of two or more thereof.

According to the invention, the preferred titanium compounds used in component are tetraalkyl titanates, also referred to as titanium  
25 tetrahydrocarbyloxides for they are readily available and effective. Examples of suitable tetraalkyl titanates include those having the formula of  $Ti(OR)_4$ , where each R is individually selected from an alkyl, cycloalkyl, alkaryl, hydrocarbyl radical containing from 1 to about 30, preferably 2 to about 18, and most preferably 2 to 12 carbon atoms per radical and each R can be the same or  
30 different. Titanium tetrahydrocarbyloxides in which the hydrocarboxyl group

contains from 2 to about 12 carbon atoms per radical which is a linear or branched alkyl radical are most preferred because they are relatively inexpensive, more readily available, and effective in forming the solution. Suitable tetraalkyl titanates include, but are not limited to, titanium tetraethoxide, titanium  
5 tetrapropoxide, titanium tetraisopropoxide, titanium tetra-n-butoxide, titanium tetrahexoxide, titanium tetra 2-ethylhexoxide, titanium tetraoctoxide, and combinations of two or more thereof. The titanium tetrahydrocarbyloxides are well known to one skilled in the art. See, for example, US Patent numbers 6,066,714 and 6,166,170, the description of which is incorporated herein by  
10 reference. Examples of commercially available organic titanium compounds include, but are not limited to, TYZOR® TPT and TYZOR® TBT (tetra isopropyl titanate and tetra n-butyl titanate, respectively) available from E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware, U.S.A.

A titanium-containing composition can be produced by any means known  
15 to one skilled in the art such as those disclosed in US6,066,714 and US6,166,170 discussed above and description of which is omitted herein for the interest of brevity.

The catalyst, expressed as element Co, Sb, Mn, Zn, or Ti, can be present in the range of about 0.001 to about 30,000 part per million by weight (ppm) of a  
20 combination comprising glycol and IPA.

According to another embodiment of the invention, an esterification, transesterification, or polymerization process can comprise contacting, optionally in the presence of a phosphorus compound and/or a catalyst, either (a) an isophthalic acid or substantially soluble isophthalic acid in a first glycol with a  
25 polymerization mixture comprising a carbonyl compound and a second glycol or (b) an isophthalic acid or substantially soluble isophthalic acid in a first glycol with an oligomer derived from a carbonyl compound and a second glycol under a condition effective to produce a copolymer comprising repeat units derived from the terephthalic acid or its ester, isophthalic acid, first glycol, and second glycol.

The catalyst and partially esterified IPA can be the same as those disclosed above and the disclosures of which are incorporated here. The second glycol can be the same or different from the first glycol and can include those disclosed above for the first glycol. The presently preferred second glycol is ethylene glycol or 1,3-propanediol (propylene glycol).

The catalyst, expressed as element Co, Sb, Mn, Zn, or Ti, can be present in the range of about 0.001 to about 30,000 ppm of the medium comprising the carbonyl compound and glycol, preferably about 0.1 to about 1,000 ppm, and most preferably 1 to 100 ppm by weight. A cocatalyst, if present, can be in the range of from about 0.01 to about 1,000 ppm of the reaction medium.

For example, a titanium catalyst, alone or with other catalyst such as antimony and/or cobalt can be used as polycondensation catalyst. Alternatively, a titanium-containing catalyst can be present in the ester exchanger to accelerate transesterification reaction or in the esterifier to accelerate the esterification reaction. Generally, titanium-containing catalyst is more active in polycondensation reaction than in esterification or transesterification. The proper level of titanium-containing catalyst for esterification or transesterification can be an excess level for polycondensation. When titanium-containing catalyst presented in the esterifier or ester exchanger (transesterifier) is an excess for polycondensation, or when polycondensation is intended with a non titanium-containing catalyst such as antimony, part of or all of the titanium catalyst is preferably deactivated or inhibited after esterification or transesterification with a phosphorus compound disclosed above, to avoid discoloration of the polymer.

The titanium-containing catalyst present in the polymer can cause increased degradation and yellowness in the future processing. Part of or all of the titanium catalyst can be deactivated or inhibited after polymerization with a phosphorus compound disclosed below, to avoid discoloration of the polymer.

Similarly, when manganese, zinc, cobalt, or other catalysts are used as esterification or transesterification catalyst and titanium-containing catalyst is

used as polycondensation catalyst, these catalysts can be deactivated by the presence of a phosphorous compound disclosed above.

Any carbonyl compound which, when combined with a glycol, can produce a polyester can be used. Such carbonyl compounds include, but are not limited to, acids, esters, amides, acid anhydrides, acid halides, salts of carboxylic acid, oligomers or polymers having repeat units derived from an acid, or combinations of two or more thereof. The presently preferred acid is an organic acid such as a carboxylic acid or ester thereof. The oligomer of a carbonyl compound such as TPA and glycol generally has a total of about 2 to about 100, preferably from about 2 to about 20 repeat units derived from the carbonyl compound and glycol.

The organic acid or ester thereof can have the formula of  $R^2O_2CACO_2R^2$  in which each  $R^2$  independently can be (1) hydrogen, or (2) hydrocarbyl radical in which each radical has 1 to about 30, preferably about 3 to about 15 carbon atoms per radical which can be alkyl, alkenyl, aryl, alkaryl, aralkyl radical, or combinations of two or more thereof, and in which A is an alkylene group, an arylene group, alkenylene group, or combinations of two or more thereof. Each A has about 2 to about 30, preferably about 3 to about 25, more preferably about 4 to about 20, and most preferably 4 to 15 carbon atoms per group. Examples of suitable organic acids include, but are not limited to, terephthalic acid, isophthalic acid, naphthalic acid, succinic acid, adipic acid, phthalic acid, glutaric acid, oxalic acid, and combinations of two or more thereof. Examples of suitable esters include, but are not limited to, dimethyl adipate, dimethyl phthalate, dimethyl terephthalate, dimethyl glutarate, and combinations of two or more thereof. The preferred organic acid is terephthalic acid or its ester dimethyl terephthalate

The molar ratio of the glycol (including first glycol and second glycol) to carbonyl compound can be any ratio so long as the ratio can effect the production of an ester or polyester. Generally the ratio can be in the range of from about 1:1 to about 10:1, preferably about 1:1 to about 5:1, and most preferably 1:1 to 4:1.

5           The invention process can also be carried out in any suitable means using any of the conventional melt or solid state techniques and in the presence or absence of a toner compound to reduce the color of a polyester produced. Example of toner compounds include, but are not limit to, cobalt aluminate, cobalt acetate, Carbazole violet (commercially available from Hoechst-Celanese,  
10   Coventry, Rhode Island, U.S.A., or from Sun Chemical Corp, Cincinnati, Ohio, U.S.A.), Estofil Blue S-RLS<sup>®</sup> and Solvent Blue 45<sup>™</sup> (from Sandoz Chemicals, Charlotte, North Carolina, U.S.A), CuPc Blue (from Sun Chemical Corp, Cincinnati, Ohio, U.S.A.). These toner compounds are well known to one skilled in the art and the description of which is omitted herein. The toner compound can  
15   be used with the catalyst disclosed herein in the amount of about 0.1 ppm to 1000 ppm, preferably about 1 ppm to about 100 ppm, based on the weight of polyester produced.

          The invention process can also be carried out using any of the conventional melt or solid state techniques and in the presence or absence of an  
20   optical brightening compound to reduce the yellowness of the polyester produced. Example of optical brightening compounds include, but are not limit to, 7-naphthotriazinyl-3-phenylcoumarin (commercial name "Leucopure EGM", from Sandoz Chemicals, Charlotte, North Carolina, U.S.A.), 4,4'-bis(2-benzoxazolyl) stilbene (commercial name "Eastobrite", from Eastman Chemical, Kingsport,  
25   Tennessee, U.S.A.). These optical brightening compounds are well known to one skilled in the art and the description of which is omitted herein. The optical brightening compound can be used with the catalyst disclosed herein in the amount of about 0.1 ppm to 10000 ppm, preferably about 1 ppm to about 1000 ppm, based on the weight of polyester produced.



The oligomer of a carbonyl compound such as terephthalic acid can be produced by contacting terephthalic acid, its ester, or combinations thereof with a second glycol under an esterification, transesterification, or polymerization conditions well known to one skilled in the art to produce a total of about 2 to about 100, preferably from about 2 to about 20 repeat units derived from the terephthalic acid and glycol.

A suitable condition to effect the production of a polyester can include a temperature in the range of from about 150°C to about 500°C, preferably about 200°C to about 400°C, and most preferably 250°C to 300°C under a pressure in the range of from about 0.001 to about 1 atmosphere (0.1 to 101.3 kPa) for a time period of from about 0.2 to about 20, preferably about 0.3 to about 15, and most preferably 0.5 to 10 hours.

The quantity of the IPA or partially esterified IPA solution can be any desired quantity such that the resulting copolymer can have a molar ratio of IPA to terephthalic acid in the range of from about 0.1:99.9 to about 60:40, preferably about 0.1:99.9 to about 45:55.

According to the invention, a phosphorus compound can be present in the IPA solution before, during, or after the carboxyl groups of IPA are esterified. Alternatively, the phosphorus compound can be present in the process before, during, or after carbonyl compound or ester thereof is esterified or transesterified. Similarly, it can be present before, during, or after the polycondensation stage.

The phosphorus compound can be used to inhibit the catalytic activity of a titanium-containing catalyst, to reduce the discoloration of polyester produced using a titanium-containing catalyst, or both. The phosphorus compound can also be used to inhibit the catalytic activity of other metal-containing catalyst such as cobalt, zinc, and manganese, to reduce the discoloration of polyester produced using these catalysts, or both. Similarly, the phosphorus compound can be used to inhibit the catalytic activity of trace metals presented in raw materials, such as aluminum and silicon, to reduce the discoloration of polyester produced with these trace metals, or both.

The phosphorus compound can be mixed with the catalyst, such as titanium, antimony, manganese, zinc, before the catalyst is introduced to the polyester reaction process. Alternatively, the phosphorous compound can be introduced to the process separately before or after the catalyst is introduced.

5 A phosphorus compound that can be used with a polyester catalyst to produce polyester having low yellowness, as compared to a polyester produced from a catalyst without such phosphorus compound can be used. Examples of suitable phosphorus compounds include, but are not limited to, phosphoric acid or salts thereof, phosphorous acid or salts thereof, a polyphosphoric acid or a salt  
10 thereof, a phosphonate ester, a pyrophosphoric acid or salt thereof, a pyrophosphorous acid or salt thereof, and combinations of two or more thereof. The polyphosphoric acid can have the formula of  $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$  in which  $n$  is  $\geq 2$ . The phosphonate ester can have the formula of  $(R^1O)_2P(O)ZCO_2R^1$  in which each  $R^1$  can be the same or different and can be independently H,  $C_{1-4}$  alkyl, or  
15 combinations thereof; and Z is  $C_{1-5}$  alkylene,  $C_{1-5}$  alkylidene, or combinations thereof, di(polyoxyethylene) hydroxymethyl phosphonate, and combinations of two or more thereof. The salt can be an alkali metal salt, alkaline earth metal salt, ammonium salt, or combinations of two or more thereof.

Illustrative examples of suitable phosphorus compounds include, but are  
20 not limited to, phosphoric acid, phosphorous acid, sodium phosphate, potassium phosphate, sodium phosphite, potassium phosphite, potassium tripolyphosphate, sodium tripolyphosphate, potassium tetra-phosphate, sodium pentapolyphosphate, sodium hexapolyphosphate, potassium pyrophosphate, potassium pyrophosphite, sodium pyrophosphate, sodium pyrophosphate decahydrate, sodium  
25 pyrophosphite, ethyl phosphonate, propyl phosphonate, hydroxymethyl phosphonate, di(polyoxyethylene) hydroxymethyl phosphonate, methylphosphonoacetate, ethyl methylphosphonoacetate, methyl ethylphosphonoacetate, ethyl ethylphosphonoacetate, propyl dimethylphosphonoacetate, methyl diethylphosphonoacetate, triethyl  
30 phosphonoacetate, or combinations of two or more thereof.

A titanium-containing catalyst present in polyester can cause increased degradation and yellowness in the future processing. Part of or all of the titanium catalyst can be deactivated or inhibited after polymerization with a phosphorous compound disclosed above in composition component, to avoid discoloration of the polymer.

Similarly, when manganese, zinc, or other catalysts are used as esterification or transesterification catalyst and titanium-containing catalyst is used as polycondensation catalyst, these catalysts can be deactivated by the presence of a phosphorous compound disclosed above.

10 EXAMPLES

The following examples are included to further illustrate the invention and are not to be construed as to unduly limit the scope of the invention.

The number of carboxyl groups COOH before esterification was calculated from concentration and chemical formula. The number of carboxyl groups COOH in the partially esterified IPA solution was determined as follows. A weighed specimen was dissolved in o-cresol, diluted with chloroform and titrated with methanolic potassium hydroxide to a bromophenol blue end point. The end point was determined colorimetrically at 600 nm using a recording titrator.

Water content by weight in the partially esterified IPA solution was determined by the Karl Fisher method. Water was converted stoichiometrically in the presence of sulfur dioxide, methanol and suitable base of addition iodine. The titration was followed by a two-pin platinum electrode having a current source applied to its poles. The voltage measured at the polarized electrode pins was used by the control as an input signal. When the last trace of water was titrated out, voltage dropped to virtually zero. The electrodes were then depolarized by the iodine now present; the small electrical current oxidizes iodine at one electrode and reduces the amount of iodine at the other electrode.

Diethylene glycol (DEG) in IPA solution was analyzed in the same way as DEG in polymer which requires depolymerization. The samples were treated with 2-aminoethanol (2AE) containing benzyl alcohol (BA) as an internal standard.

The reaction mixture was diluted with isopropyl glycol and injected into a gas chromatograph. The ratio of the areas of the DEG and BA peaks, corrected for the sample weight, was translated by a calibration factor into weight percent DEG.

#### Example 1

5           This example shows the production of a clear solution of IPA in ethylene glycol.

Ethylene glycol (EG; 360 g) and IPA (240 g) were added to a kettle, that has been nitrogen purged to substantially remove air and moisture to the vent, to produce a mixture containing approximately 40% IPA by weight. The mixture  
10       was heated from about 25°C (room temperature) to 180°C in 110 minutes. Boiling started at 174°C after 50 minutes starting heat, boiling stopped after 1 hour at 180°C, total boiling time was 2 hours. IPA was completely dissolved when the temperature reached 180°C. A sample was taken at that time. The clear solution sample solidified immediately when cooled to about 25°C (room  
15       temperature).

The solution was further heated at 180°C for additional 2 hours. A sample taken at this time remained clear when cooled to room temperature. Carboxyl groups were analyzed to be 603 meq/kg (88.5% of IPA COOH were esterified). It also contained diethylene glycol (DEG) 0.51% and water 1.33%.

20           Upon heating for a total of 4 hours at 180°C, a clear solution sample taken became a liquid containing partial gels when cooled to room temperature. Analysis showed: Carboxyl groups, 418 meq/kg (92.0% of IPA COOH were esterified); DEG, 0.74%; and water, 1.19%.

When this solution was heated for a total of 6 hours at 180°C, the clear  
25       liquid became a gel when cooled to room temperature. Carboxyl groups were analyzed to be 236 meq/kg (95.6% of IPA COOH were esterified), DEG 0.90% and water 0.78%.

The results show that solution having 80% to 90% by mole of the IPA carboxyl groups esterified remained clear solution upon cooling to room

temperature. Though clear solution at room temperature is not required for daily operation because the IPA solution is normally injected into TPA oligomer line at higher temperatures, clear IPA solution at room temperature would not plug any piping or equipment in case of temporarily equipment or process failures that  
5 cause the solution to cool to ambient temperature.

### Example 2

This example shows that the invention IPA solution can contain an antimony compound to reduce glycol injection in CP process.

EG (360 g) and IPA (240 g) were added to a kettle, as in Example 1, to  
10 make a mixture containing approximately 40% IPA. It took 30 minutes to heat the mixture from about 25°C to 180°C. Boiling started at 180°C after 30 minutes starting heat, boiling stopped after 75 minutes at 180°C, total boiling time was 75 minutes. IPA was completely dissolved after the solution was heated at 180°C for 75 minutes.

15 A sample was taken after heating at 180°C for 2 hours. The clear solution sample became gel when cooled to room temperature. Another sample was taken after heating at 180°C for 4 hours. The sample remained clear solution when cooled to room temperature. Analysis showed: Carboxyl groups, 899 meq/kg (82.9% of IPA COOH esterified); DEG, 0.50%; and water, 1.10%.

20 Antimony oxide ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ; 5.02 g) was added at the end of 4-hour heating at 180°C to the solution. The  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  dissolved immediately, antimony in the solution did not crystallize or precipitate when the solution was cooled to room temperature. Antimony in the solution was 0.7%, if this solution were injected to TPA oligomer to make polymer containing 2% IPA by mole, antimony input  
25 would be 300 ppm of polymer. Antimony in IPA solution can be increased or decreased to meet catalyst needs.

### Example 3

This example illustrates that a titanium compound can be added to the IPA solution to accelerate esterification reaction.

EG (480 g), IPA (120 g), and tetraisopropyl titanate (TPT; 0.2136 g) were added to a kettle as in Example 1 to produce a mixture containing 20% IPA and 60 ppm Ti (by weight). It took 40 minutes to heat it from about 25°C to 180°C. IPA was completely dissolved when the temperature reached 180°C, a sample was  
5 taken at that time, the clear solution sample solidified immediately when cooled to room temperature. Analysis showed: Carboxyl groups, 884 meq/kg (64% of IPA COOH were esterified).

After heating at 180°C for 2 hours, a sample was taken, the clear solution sample remained clear when cooled to room temperature. Analysis showed:  
10 Carboxyl groups, 539 meq/kg (78.5% of IPA COOH were esterified); DEG, 0.183%; and water 1.49%.

After heating at 180°C for 4 hours, a sample was taken, the clear solution remained clear when cooled to room temperature. Analysis showed: Carboxyl groups, 249 meq/kg (90.1% of IPA COOH were esterified); DEG, 0.372%; and  
15 water, 0.88%.

After heating at 180°C for 6 hours, the liquid contained some white solids when cooled to room temperature. Analysis showed: Carboxyl groups, 91 meq/kg (96.4% of IPA COOH were esterified); DEG, 0.622%; and water, 0.51%.

#### Example 4

20 This example shows that lower temperature requires longer heating time.

EG (480 g), IPA (120 g), and TPT (0.2136 g) were added to a kettle as in Example 1. The mixture contained approximately 20% IPA and 60 ppm Ti. It took 40 minutes to heat it from about 25°C to 160°C. IPA was completely dissolved after 80 minutes at 160°C, a sample was taken at that time, the clear  
25 solution sample solidified immediately when cooled to room temperature.

After heating at 160°C for 4 hours, a sample was taken. The clear sample solution became gel when cooled to room temperature. Analysis showed: Carboxyl groups, 685 meq/kg (72.5% of IPA COOH esterified); DEG, 0.091%; water, 1.50%.

After heating at 160°C for 6 hours, the clear solution remained clear when cooled to room temperature. Analysis showed: Carboxyl groups, 553 meq/kg (78.0% of IPA COOH esterified); DEG 0.137%; and water 1.95%.

#### Example 5

5 This example shows the production of a clear solution of IPA in 1,3-propanediol (propylene glycol; PG).

PG (480 g) and IPA (120 g) were added to a kettle, as in Example 1, to produce a mixture containing approximately 20% IPA by weight. The mixture was heated from room temperature to 180°C in 15 minutes. After 15 minutes at  
10 180°C, boiling stopped, IPA completely dissolved.

A sample was taken after 4 hours at 180°C, analysis showed: Carboxyl groups, 198 meq/kg (92.1% of IPA COOH esterified), water 1.12%.

After 6 hours at 180°C, the solution was cooled. The solution remained as clear golden brown liquid without any solids at room temperature. Analysis  
15 showed: Carboxyl groups, 152 meq/kg (94.0% of IPA COOH esterified); and water, 0.69%.

#### Example 6

This example shows the mass balance of the invention solution due to evaporation of water.

20 EG (378.8 g) and IPA (222.2 g) were added to a kettle, as in Example 1. The vapor was condensed in a two-stage condensing system with dry ice. Seventy minutes after heating started from about 25°C, the mixture began to boil at 177°C. It reached 180°C in 20 minutes, and was maintained at 180°C thereafter. The mixture became clear solution in about 45 minutes after boiling started. Total  
25 boiling time was about 1 hour. The solution was maintained at 180°C for 3.3 hours after boiling stopped. Then the solution was cooled to room temperature by stopping heating. The cooled solution was clear except a small amount of white movable solids in the bottom. The weight of solution in the kettle was 548 grams, the condensed vapor was 35 grams. Analysis of the solution showed: Carboxyl

groups, 776 meq/kg (84% of IPA COOH esterified); DEG, 0.34%; and water, 0.81%.

#### Example 7

This example shows an IPA solution containing phosphoric acid.

5        EG (337.0 g), IPA (222.2 g),  $\text{H}_3\text{PO}_4$  solution ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  10%, ethylene glycol 88.2%, water 1.8%, all by weight; 40.8 g) were added to a kettle, as in Example 6. Forty minutes after heating started from about 25°C, the mixture began to boil at 177°C. It reached 180°C in 15 minutes, and was maintained at about 180°. The mixture became clear solution after 15 minutes at about 180°C. Boiling stopped  
10    after 80 minutes at 180°C. The solution was maintained at 180°C for 3 hours after boiling stopped. Then the solution was cooled to room temperature by stopping heating, the cool solution was clear without solids. The weight of solution in the kettle was 524.9 g, the condensed vapor 46.1 g.

#### Example 8

15        This example illustrates a continuous polymerization process for polyester with a polymer flow rate of 55 kg/hour. Tetraisopropyl titanate (TPT) was used as catalyst to accelerate the esterification reaction.

EG (181.4 kg), IPA (45.4 kg), and TPT (53.8 g) were added into a mix tank, which had been nitrogen purged and an open discharge port to remove water  
20    vapor. The mixture contained about 20% IPA and 40 ppm Ti. It took 60 minutes to heat the mixture from 42°C to 185.5°C. IPA was completely dissolved at about 180°C.

After heating at about 182.7°C for 4 hours, heating was stopped. Sample was taken 8 hours later when the solution in the mix tank was cooled to 120°C.  
25    Analysis showed: Carboxyl groups, 115 meq/kg (95.4% of IPA COOH esterified); DEG, 1.10%; and water, 2.43%. The liquid sample contained a small amount of white solids when cooled to room temperature.

The solution was injected from feed tank into TPA oligomer in the pilot plant to make copolymer containing 98% TPA and 2% IPA by mole. Antimony



glycolate and cobalt acetate were injected into oligomer line as catalyst at a rate of 230 ppm Sb and 48.7 ppm Co in polymer. To reduce the interaction with antimony and cobalt, phosphoric acid was injected into the TPA esterifier at a rate of 30 ppm P in polymer. The esterifier was run at 282°C, the first prepolymerizer ("flasher") was 265°C at vacuum 90 mm Hg (12 kPa), the second prepolymerizer was 275°C at vacuum 35 mm Hg (4.67 kPa), the final polymerizer ("finisher") temperature was 282°C. Finisher pressure was controlled by an online melt viscosity instrument which measures polymer molecular weight. In this example, the average of finisher pressure was 4.28 mm Hg (0.57 kPa). Polymer temperature in the transfer line from finisher to casting machine was 282°C. The molten polymer was cast with cooling water and cut to obtain flake of 0.44 g per 25 particles.

The polymerization process performed very well, the polymer resin had high quality: Intrinsic viscosity 0.638, turbidity 110.5, acetaldehyde 42.6 ppm, melting point 249.5°C, L color 52.02, a color 0.844, b color -1.18.

Intrinsic viscosity (I.V.) analysis was determined as follows. Weighed polymer sample was dissolved in hexafluoroisopropanol (HFIP) to make 4.75% solution. The drop time of the solution at 25°C was measured using a constant volume viscometer in an Octavisc® auto viscometer system. Turbidity was a measure of cloudiness in polymer resin and was determined by dissolving a weighed flake sample in HFIP followed by reading with a Hach Model 2100AN Turbidimeter. The lower the turbidity number, the clear the polymer was.

Acetaldehyde was measured as follows. Four (4) grams of polymer was added to a cryogrinding tube. The tube was cooled in liquid nitrogen for 1.5 minutes. It was then impact ground for 3 minutes, and cooled to room temperature for 90 minutes. About 1 g of material was charged to a 22 ml headspace vial and sealed; the weight was recorded. The sample was then injected with a Hewlett Packard HP 7694 automated headspace sampler, which was coupled to Hewlett Packard 5890 gas Chromatograph instrument. The injector temperature was 160°C, the detector temperature was 250°C, column was

DB-wax with ID 0.53 mm, length 30 meters, 1.0 micron film thickness, the detector type was flame ionization. Acetaldehyde concentration was calculated from the area comparing to a standard.

Color of the resulting oligomer and any polymer produced therefrom was measured in terms of the L-value and b-value, using a Hunter color instrument. The L-value shows brightness, with the greater the numerical value showing higher (desirable) brightness. The b-value shows the degree of yellowness, with a higher numerical value showing a higher (undesirable) degree of yellowness.

#### Example 9

This example shows that phosphonate ester reduces insoluble solids in polymer thereby reducing polymer turbidity and improve polymer color. Titanium catalyst was added to accelerate esterification reaction in IPA solution.

EG (181.4 kg), IPA (45.4 kg), and TPT (53.8 g) were added into a mix tank, which had nitrogen purge and an open discharge port to remove water vapor. The mixture contained about 20% IPA and 40 ppm Ti. It took 60 minutes to heat the mixture from 36°C to 181.5°C. IPA was completely dissolved at about 180°C.

After heating at about 180.8°C for 4.5 hours, heating was stopped. Sample was taken 11 hours later when the solution in the mix tank was cooled to 116°C. Analysis showed: Carboxyl groups, 111 meq/kg (95.6% of IPA COOH esterified); DEG, 0.929%; and water, 0.91%. The liquid sample contained some white solids when cooled to room temp.

The pilot plant polymerization process and operating conditions were the same as Example 8. Ingredients were the same as Example 7 except that phosphoric acid was replaced with triethyl phosphonoacetate (TEPA) in glycol solution at a rate of 30 ppm P in polymer. TEPA in glycol solution containing phosphorous 0.158% by weight was made by mixing ethylene glycol (81.6 kg) and TEPA (0.947 kg).

The average of finisher pressure was 3.37 mm Hg (0.45 kPa). The polymer resin had lower turbidity (better), higher L color (better), and lower b color (better) than the polymer in Example 7: Intrinsic viscosity 0.637, turbidity 80.5, acetaldehyde 23.3 ppm, melting point 249.6°C, L color 53.15, a color 0.916, b color -2.166.

#### Example 10

This example shows a polymerization test in the same pilot plant as Example 8. No titanium catalyst was added to the IPA solution, the degree of esterification in the solution was lower.

EG (181.4 kg) and IPA (45.4 kg) were added in a mix tank, which had nitrogen purge and an open discharge port to remove water vapor. The mixture contained IPA about 20%. It took 2 hours to heat the mixture from 35°C to 178.2°C. IPA was completely dissolved then.

After heating at about 180.5°C for 4 hours, heating was stopped. Sample was taken 11 hours later when the solution in the mix tank was cooled to 100°C. Analysis showed: Carboxyl groups, 329 meq/kg (86.9% of IPA COOH were esterified); DEG, 0.939%; and water, 1.86%. The IPA solution sample remained clear when cooled to room temperature.

In the feed tank, solution temperature decreased to 60~80°C. The solution was injected from feed tank into TPA oligomer to make copolymer containing 98% TPA and 2% IPA. Additives, process conditions, and polymer properties were similar to Example 8, except that injected cobalt was 44.9 ppm of polymer, injected phosphorous from TEPA was 40 ppm of polymer. Compared with Example 8, without the small amount of titanium catalyst (Ti 3.4 ppm of polymer) in IPA solution, polymer color was slightly better. The average of finisher pressure was 3.45 mm Hg (0.46 kPa). The polymer had intrinsic viscosity 0.637, turbidity 59.1, acetaldehyde 36.1 ppm, melting point 250.2°C, L color 54.44, a color 0.785, b color -2.165.

## CLAIMS

### What is claimed is:

1. A solution comprising isophthalic acid and a glycol wherein said isophthalic acid is substantially soluble in said glycol and has 50 mole % to 100 mole %, preferably 70 mole % to 98 mole %, of its carboxylic group esterified by said glycol.
2. A solution according to claim 1 wherein said solution comprises monoesterified isophthalic acid, dimer thereof, trimer thereof, tetramer thereof, oligomer thereof, or combinations of two or more thereof.
3. A solution according to claim 1 or 2 wherein the concentration of said isophthalic acid in said glycol is in the range of from 5% to 60%, preferably 10% to 40%, by weight.
4. A process comprising combining a glycol and isophthalic acid to form a mixture; heating said mixture under a condition sufficient to substantially dissolve said isophthalic acid to produce a substantially soluble solution wherein said isophthalic acid having 70 mole % to 98 mole %, preferably 80 mole % to 95 mole %, of its carboxylic group esterified by said glycol; and optionally cooling said solution to a temperature substantially lower than the temperature for substantially dissolving said isophthalic acid.
5. A process according to claim 4 wherein said solution comprising monoesterified isophthalic acid, dimer thereof, trimer thereof, tetramer thereof, oligomer thereof, or combinations of two or more thereof.
6. A process according to claim 4 or 5 wherein the concentration of said isophthalic acid in said glycol is in the range of from 5% to 60%, preferably 10% to 40%, by weight.
7. A process according to claim 4, 5, or 6 wherein said mixture is heated to a temperature in the range of 100°C to 250°C, preferably 160°C to 190°C.
8. A process comprising contacting, optionally in the presence of a phosphorus compound, either (a) isophthalic acid or a solution as recited in claims

1 or 2 with a polymerization mixture comprising a carbonyl compound and a second glycol or (b) isophthalic acid or a solution as recited in claims 1 or 2 with an oligomer derived from a carbonyl compound and a second glycol under a condition effective to produce a copolymer comprising repeat units derived from  
5 said carbonyl compound or ester thereof, isophthalic acid, said glycol, and said second glycol wherein

said phosphorus compound is phosphoric acid or a salt thereof, phosphorous acid or a salt thereof, a polyphosphoric acid or a salt thereof, a phosphonate ester, a pyrophosphoric acid or salt thereof, a pyrophosphorous acid  
10 or salt thereof, or combinations of two or more thereof; and

said phosphorus compound is introduced into said process together with or separate from a catalyst.

9. A process according to claim 8 wherein

said carbonyl compound is terephthalic acid, isophthalic acid, naphthalic  
15 acid, succinic acid, adipic acid, phthalic acid, glutaric acid, oxalic acid, dimethyl adipate, dimethyl phthalate, dimethyl terephthalate, dimethyl glutarate, oligomer thereof, or combinations of two or more thereof;

said glycol and second glycol are each independently ethylene glycol, propylene glycol, isopropylene glycol, butylene glycol, 1-methyl propylene glycol,  
20 pentylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, polyoxyethylene glycol, polyoxypropylene glycol, polyoxybutylene glycol, or combinations of two or more thereof; and

preferably said carbonyl compound is terephthalic acid, ester thereof, oligomer thereof, or combinations of two or more thereof and said glycol and  
25 second glycol are each ethylene glycol.

10. A process according to claim 8 or 9, wherein the mole ratio of carbonyl compound or ester thereof to isophthalic acid in said copolymer is 99.1:0.1 to 50:50.

11. A process according to claim 8, 9, or 10 wherein said process is carried out  
30 in the presence of said phosphorus compound.

12. A process according to any of claims 8 to 11 wherein said polyphosphoric

acid has the formula of  $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ ; said phosphonate ester is selected from the group consisting of  $(R^1O)_2P(O)ZCO_2R^1$ , di(polyoxyethylene) hydroxymethyl phosphonate, and combinations thereof;  $n$  is  $\geq 2$ ; each  $R^1$  is independently selected from the group consisting of H,  $C_{1-4}$  alkyl, and combinations thereof; and Z is  
 5 selected from the group consisting of  $C_{1-5}$  alkylene,  $C_{1-5}$  alkylidene, and combinations thereof.

13. A process according to any of claims 8 to 11 wherein said phosphorus compound is phosphoric acid, phosphorous acid, sodium phosphate, potassium phosphate, sodium phosphite, potassium phosphite, potassium tripolyphosphate,  
 10 sodium tripolyphosphate, potassium tetrapolyphosphate, sodium pentapolyphosphate, sodium hexapolyphosphate, potassium pyrophosphate, potassium pyrophosphite, sodium pyrophosphate, sodium pyrophosphite, ethyl phosphonate, propyl phosphonate, hydroxymethyl phosphonate, di(polyoxyethylene) hydroxymethyl phosphonate, methylphosphonoacetate, ethyl  
 15 methylphosphonoacetate, methyl ethylphosphonoacetate, ethyl ethylphosphonoacetate, propyl dimethylphosphonoacetate, methyl diethylphosphonoacetate, triethyl phosphonoacetate, or combinations of two or more thereof; and preferably said phosphorus compound is phosphoric acid, phosphorous acid, potassium tripolyphosphate, sodium tripolyphosphate,  
 20 potassium pyrophosphate, sodium pyrophosphate, di(polyoxyethylene) hydroxymethyl phosphonate, or triethyl phosphonoacetate.

14. A process according to any of claims 8 to 13 wherein said phosphorus compound is introduced into said process before, during, or subsequent to said contacting.

25 15. A process according to claim 14 wherein said phosphorus compound is introduced into said isophthalic acid or said solution.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern al Application No

PCT/US 02/04548

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C67/08 C07C69/80 C08G63/183 C08G63/81 C08G63/85  
C08G63/86

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	NONDEK, L AND MALEK, J: "Kinetics of the initial stage of metal-ion catalyzed polyesterification of isophthalic acid with ethylene glycol" MAKROMOLEKULARE CHEMIE, MACROMOLECULAR CHEMISTRY AND PHYSICS., vol. 178, no. 8, 1977, pages 2211-2221, XP001074127 HUTHIG UND WEPF VERLAG, BASEL., CH ISSN: 0025-116X page 2212, paragraph 4 page 2214 -page 2216; figure 2 page 2218, paragraph 2; figure 4 ----- -/--	1-7



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*8\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 August 2002

Date of mailing of the international search report

20/08/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kardinal, S

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern Application No

PCT/US 02/04548

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 196 131 A (GERWING JR WILLIAM E ET AL) 20 July 1965 (1965-07-20) column 2, line 3 - line 13 column 2, line 56 - line 61 column 5, line 11 - line 45 examples I-III -----	1-7
X	US 5 302 686 A (TANAKA KATSUJI ET AL) 12 April 1994 (1994-04-12) column 9, line 63 -column 10, line 6 examples 1-3 -----	8-14
X	US 6 011 132 A (ROBERTSON FRANK C ET AL) 4 January 2000 (2000-01-04) example 7 -----	8-14



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Intern: il Application No

PCT/US 02/04548

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3196131	A	20-07-1965	NONE	
US 5302686	A	12-04-1994	JP 5155992 A JP 5170882 A DE 4223007 A1 FR 2679238 A1 JP 3072939 B2 JP 5255491 A KR 217955 B1 US 5262513 A	22-06-1993 09-07-1993 04-02-1993 22-01-1993 07-08-2000 05-10-1993 01-09-1999 16-11-1993
US 6011132	A	04-01-2000	US 5912307 A US 6107445 A US 6262220 B1 AU 728351 B2 AU 3803697 A BR 9710261 A CA 2259611 A1 CZ 9900052 A3 EP 0910599 A1 HU 9904337 A2 JP 2000515570 T PL 331048 A1 TR 9900024 T2 WO 9802479 A1 US 6121407 A AU 2930397 A CN 1217729 A GB 2331524 A , B JP 2000510177 T WO 9742250 A1	15-06-1999 22-08-2000 17-07-2001 04-01-2001 09-02-1998 10-08-1999 22-01-1998 16-06-1999 28-04-1999 28-05-2000 21-11-2000 21-06-1999 21-04-1999 22-01-1998 19-09-2000 26-11-1997 26-05-1999 26-05-1999 08-08-2000 13-11-1997

JP2002212833

**Title:**  
**POLYESTER COMBINED FILAMENT YARN**

**Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an inexpensive polyester combined filament yarn having excellent thermal stability, good operating efficiency, and excellent safety.

**SOLUTION:** This polyester combined filament yarn is obtained by carrying out polymerization using a catalyst containing aluminum and/or its compound and a phenolic compound or a phosphorus compound.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-212833  
(P2002-212833A)

(43) 公開日 平成14年7月31日 (2002.7.31)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	サーチコード* (参考)
D 0 1 F 6/62	3 0 6	D 0 1 F 6/62	3 0 6 E 4 J 0 2 9
C 0 8 G 63/84		C 0 8 G 63/84	4 L 0 3 5
D 0 2 G 1/18		D 0 2 G 1/18	4 L 0 3 6
3/04		3/04	

審査請求 未請求 請求項の数33 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2001-8207(P2001-8207)

(22) 出願日 平成13年1月16日 (2001.1.16)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 松井 美弘

大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡績株式会社本社内

(72) 発明者 林 清秀

大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡績株式会社本社内

(72) 発明者 中嶋 孝宏

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステル混織糸

(57) 【要約】

【課題】 安価で熱安定性に優れ操作性が良好であり安全性に優れたポリエステル混織糸を提供する。

【解決手段】 アルミニウム及び/又はその化合物と、フェノール系化合物もしくはリン化合物を含有する触媒を用いて重合されたポリエステル混織糸。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】アルミニウム及び／又はその化合物と、フェノール系化合物を含有する触媒を用いて重合されたポリエステル繊維を少なくとも一部に有してなることを特徴とするポリエステル混繊糸。

【請求項2】アルミニウム及び／又はその化合物と、リン化合物を含有する触媒を用いて重合されたポリエステル繊維を少なくとも一部に有してなることを特徴とするポリエステル混繊糸。

【請求項3】触媒としてさらにリン化合物を含有する触媒を用いることを特徴とする請求項1に記載のポリエステルからなるポリエステル混繊糸。

【請求項4】リン化合物が、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物からなる群より選ばれる一種または二種以上の化合物であることを特徴とする請求項2または3に記載のポリエステル混繊糸。

【請求項5】リン化合物が、一種または二種以上のホスホン酸系化合物である請求項2～4のいずれかに記載のポリエステル混繊糸。

【請求項6】リン化合物が、芳香環構造を有する化合物であることを特徴とする請求項2～5のいずれかに記載のポリエステル混繊糸。

【請求項7】リン化合物が、下記一般式(1)～(3)で表される化合物からなる群より選ばれる一種または二種以上である請求項2～6のいずれかに記載のポリエステル混繊糸。

【化1】



【化2】



【化3】



(式(1)～(3)中、 $R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $R^2$ 、 $R^3$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。ただし、炭化水素基は脂環構造や芳香環構造を含んでいてもよい。)

【請求項8】式(1)～(3)中の $R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ が芳香環構造を有する基である請求項7に記載のポリエステル混繊糸。

【請求項9】リン化合物が、フェノール部を同一分子内

に有することを特徴とする請求項2～8に記載のポリエステル混繊糸。

【請求項10】フェノール部を同一分子内に有するリン化合物が、下記一般式(4)～(6)で表される化合物からなる群より選ばれる一種または二種以上である請求項9に記載のポリエステル混繊糸。

【化4】



【化5】



【化6】



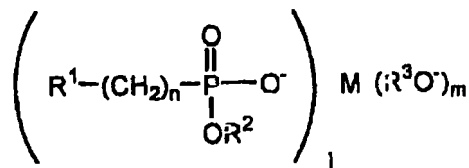
(式(4)～(6)中、 $R^1$ はフェノール部を含む炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基およびフェノール部を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $R^2$ 、 $R^3$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。ただし、炭化水素基は分岐構造や脂環構造や芳香環構造を含んでいてもよい。 $R^2$ と $R^3$ の末端どうしは結合していてもよい。)

【請求項11】リン化合物が、リンの金属塩化合物の少なくとも一種であることを特徴とする請求項2～10のいずれかに記載のポリエステル混繊糸。

【請求項12】リンの金属塩化合物の金属部分が、Li、Na、K、Be、Mg、Sr、Ba、Mn、Ni、Cu、Znから選択されることを特徴とする請求項11に記載のポリエステル混繊糸。

【請求項13】リンの金属塩化合物が、下記一般式(7)で表される化合物から選択される少なくとも一種である請求項11または12に記載のポリエステル混繊糸。

【化7】

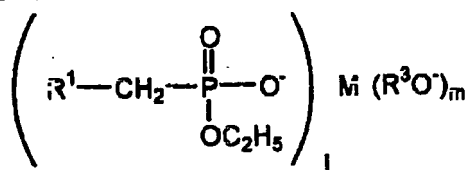


(式(7)中、 $R^1$ は水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $R^2$ は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基

を表す。 $R^3$ は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基またはカルボニルを含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $l$ は1以上の整数、 $m$ は0または1以上の整数を表し、 $l+m$ は4以下である。 $M$ は $(l+m)$ 価の金属カチオンを表す。 $n$ は1以上の整数を表す。炭化水素基は脂環構造や分岐構造や芳香環構造を含んでいてもよい。）

【請求項14】一般式(7)で表されるリン化合物が下記一般式(8)で表される化合物から選択される少なくとも一種である請求項13に記載のポリエステル混繊糸。

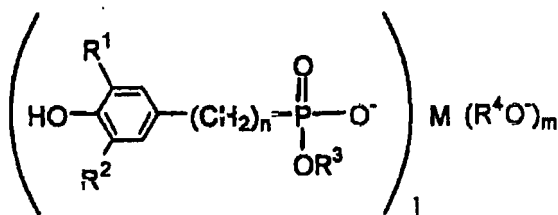
【化8】



(式(8)中、 $R^1$ は水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシ基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $R^3$ は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基またはカルボニルを含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $l$ は1以上の整数、 $m$ は0または1以上の整数を表し、 $l+m$ は4以下である。 $M$ は $(l+m)$ 価の金属カチオンを表す。炭化水素基は脂環構造や分岐構造や芳香環構造を含んでいてもよい。)

【請求項15】リン化合物が、下記一般式(9)で表される化合物から選択される少なくとも一種であることを特徴とする請求項2～10のいずれかに記載のポリエステル混繊糸。

【化9】

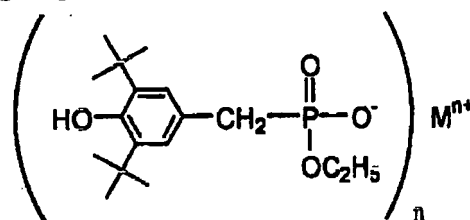


(式(9)中、 $R^1$ 、 $R^2$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1～30の炭化水素基を表す。 $R^3$ は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $R^4$ は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基またはカルボニルを含む炭素数1～50の炭化水素

基を表す。 $l$ は1以上の整数、 $m$ は0または1以上の整数を表し、 $l+m$ は4以下である。 $M$ は $(l+m)$ 価の金属カチオンを表す。 $n$ は1以上の整数を表す。炭化水素基は脂環構造や分岐構造や芳香環構造を含んでいてもよい。)

【請求項16】一般式(9)で表されるリン化合物が下記一般式(10)で表される化合物から選択される少なくとも一種である請求項15に記載のポリエステル混繊糸。

【化10】

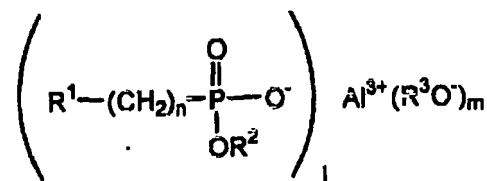


(式(10)中、 $M^{n+}$ は $n$ 価の金属カチオンを表す。 $n$ は1, 2, 3または4を表す。)

【請求項17】リン化合物のアルミニウム塩を含有してなる触媒を用いて重合されたポリエステル混繊糸。

【請求項18】リン化合物のアルミニウム塩が、下記一般式(11)で表される化合物から選択される少なくとも一種である請求項17に記載のポリエステル混繊糸。

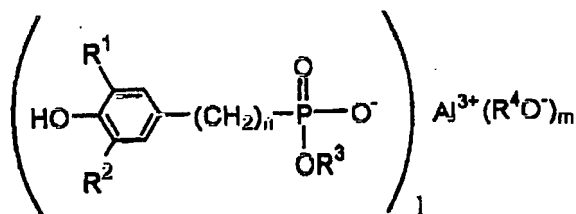
【化11】



(式(11)中、 $R^1$ は水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシ基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $R^2$ は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $R^3$ は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基またはカルボニルを含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $l$ は1以上の整数、 $m$ は0または1以上の整数を表し、 $l+m$ は3である。 $n$ は1以上の整数を表す。炭化水素基は脂環構造や分岐構造や芳香環構造を含んでいてもよい。)

【請求項19】下記一般式(12)で表される化合物から選択される少なくとも1種を含有してなる触媒を用いて重合されたポリエステル混繊糸。

【化12】

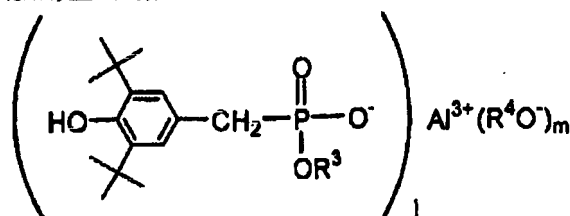


(式(12)中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1～30の炭化水素基を表す。 $\text{R}^3$ は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $\text{R}^4$ は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基またはカルボニルを含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $l$ は1以上の整数、 $m$ は0または1以上の整数を表し、 $l+m$ は3である。 $n$ は1以上の整数を表す。

炭化水素基は脂環構造や分岐構造や芳香環構造を含んでもよい。)

【請求項20】一般式(12)で表されるリン化合物が下記一般式(13)で表される化合物から選択される少なくとも一種である請求項19に記載のポリエステル混繊糸。

【化13】

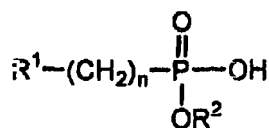


(式(13)中、 $\text{R}^3$ は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $\text{R}^4$ は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基またはカルボニルを含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $l$ は1以上の整数、 $m$ は0または1以上の整数を表し、 $l+m$ は3である。炭化水素基は脂環構造や分岐構造や芳香環構造を含んでもよい。)

【請求項21】リン化合物が、 $\text{P-OH}$ 結合を少なくとも一つ有するリン化合物から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項2～10のいずれかに記載のポリエステル混繊糸。

【請求項22】リン化合物が、下記一般式(14)で表される化合物から選択される少なくとも一種である請求項21に記載のポリエステル混繊糸。

【化14】

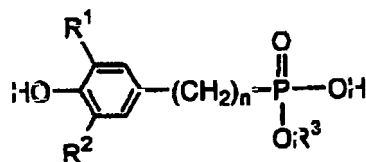


(式(14)中、 $\text{R}^1$ は水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシ基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $\text{R}^2$ は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $n$ は1以上の整数を表す。炭化水素基は脂環構造や分岐構造や芳香環構造を含んでもよい。)

【請求項23】リン化合物が、下記一般式(15)で表

されるリン化合物から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項2～10のいずれかに記載のポリエステル混繊糸。

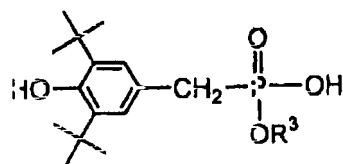
【化15】



(式(15)中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1～30の炭化水素基を表す。 $\text{R}^3$ は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $n$ は1以上の整数を表す。炭化水素基は脂環構造や分岐構造や芳香環構造を含んでもよい。)

【請求項24】一般式(15)で表されるリン化合物が下記一般式(16)で表される化合物から選択される少なくとも一種である請求項23に記載のポリエステル混繊糸。

【化16】

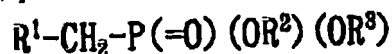


(式(16)中、 $\text{R}^3$ は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1～

50の炭化水素基を表す。炭化水素基は脂環構造や分岐構造や芳香環構造を含んでいてもよい。)

【請求項25】リン化合物が、下記一般式(17)で表されるリン化合物から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項2～10のいずれかに記載のポリエステル混繊糸。

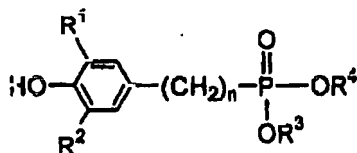
【化17】



(式(17)中、 $R^1$ は炭素数1～49の炭化水素基、または水酸基またはハロゲン基またはアルコキシ基またはアミノ基を含む炭素数1～49の炭化水素基を表し、 $R^2, R^3$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。炭化水素基は脂環構造や分岐構造や芳香環構造を含んでいてもよい。)

【請求項26】リン化合物が、下記一般式(18)で表されるリン化合物から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項2～10のいずれかに記載のポリエステル混繊糸。

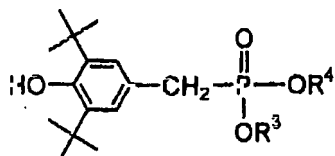
【化18】



(式(18)中、 $R^1, R^2$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1～30の炭化水素基を表す。 $R^3, R^4$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $n$ は1以上の整数を表す。炭化水素基は脂環構造や分岐構造や芳香環構造を含んでいてもよい。)

【請求項27】一般式(18)で表されるリン化合物が下記一般式(19)で表される化合物から選択される少なくとも一種である請求項26に記載のポリエステル混繊糸。

【化19】

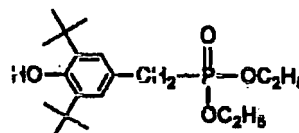


(式(19)中、 $R^3, R^4$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。炭化水素基は脂環構造や分岐構造や芳香環構造を含んでいてもよい。)

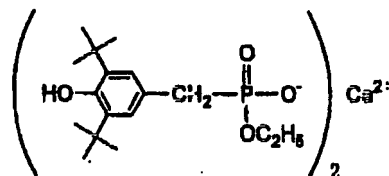
【請求項28】リン化合物が下記化学式(20)もしくは

は(21)であることを特徴とする請求項2～10のいずれかに記載のポリエステル混繊糸。

【化20】



【化21】



【請求項29】重合触媒としてアンチモン化合物をアンチモン原子としてポリエステルに対して50ppm以下の量が添加されてなることを特徴とする請求項1～28のいずれかに記載のポリエステル混繊糸。

【請求項30】重合触媒としてゲルマニウム化合物をゲルマニウム原子としてポリエステルに対して20ppm以下の量が添加されてなることを特徴とする請求項1～28のいずれかに記載のポリエステル混繊糸。

【請求項31】固有粘度が0.4dl/g～1.2dl/gであることを特徴とする請求項1～30のいずれかに記載のポリエステル混繊糸。

【請求項32】ポリエステル混繊糸が、異収縮混繊糸であることを特徴とする請求項1～31のいずれかに記載のポリエステル混繊糸。

【請求項33】ポリエステル異収縮混繊糸が、自己伸長糸の一部を含むことを特徴とする請求項32に記載のポリエステル混繊糸。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリエステル重合触媒およびこれを用いて製造されたポリエステル繊維に関するものであり、さらに詳しくは、ゲルマニウム、アンチモン化合物を触媒主成分として用いない新規のポリエステル重合触媒、およびこれを用いて製造されたポリエステル混繊糸に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレンナフタレート(PEN)等に代表されるポリエステルは、機械的特性、及び化学的特性に優れており、それぞれのポリエステルの特性に応じて、例えば衣料用や産業資材用の繊維に使用されている。代表的なポリエステルである芳香族ジカルボン酸とアルキレングリコールを主構成成分とするポリエステルは、例えばポリエチレンテレフタレート(PET)の場合には、テレフタル酸

もしくはテレフタル酸ジメチルとエチレングリコールとのエステル化もしくはエステル交換によってビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートを製造し、これを高温、真空下で触媒を用いて重縮合する重縮合法等により、工業的に製造されている。従来から、このようなポリエステルの重縮合時に用いられるポリエステル重合触媒としては、三酸化アンチモンが広く用いられている。三酸化アンチモンは、安価で、かつ優れた触媒活性をもつ触媒であるが、これを主成分、即ち、実用的な重合速度が発揮される程度の添加量にて使用すると、重縮合時に金属アンチモンが析出するため、ポリエステルに黒ずみや異物が発生するという問題点を有している。このような経緯で、アンチモンを全く含まないか或いはアンチモンを触媒主成分として含まないポリエステルが望まれている。

【0003】なおポリエステル中の上記の異物は特に繊維用として用いられる場合、製糸時において次のような問題を起す。金属アンチモンの析出は、紡糸時にスピンプック内の圧力上昇をもたらすため、スピンプックの交換周期が短くなり、コストアップの要因となる。また紡糸口金の汚れを引き起こし、糸斑や糸切れが発生し易くなる。さらに、該異物が繊維中に混入すると、延伸時の糸切れや強度低下の原因となる。従って、ポリエステル繊維の製造においては、主に操業性の観点から、異物の発生のないポリエステル重合触媒が求められる。上記の問題を解決する方法として、触媒として三酸化アンチモンを用いて、かつPETの黒ずみや異物の発生を抑制する試みが行われている。例えば、特許第2666502号においては、重縮合触媒として三酸化アンチモンとビスマスおよびセレンの化合物を用いることで、PET中の黒色異物の生成を抑制している。また、特開平9-291141号においては、重縮合触媒としてナトリウムおよび鉄の酸化物を含有する三酸化アンチモンを用いると、金属アンチモンの析出が抑制されることを述べている。ところが、これらの重縮合触媒では、結局ポリエステル中のアンチモンの含有量を低減するという目的は達成できない。

【0004】また、特開平10-36495号公報には、三酸化アンチモン、リン酸およびスルホン酸化合物を使用した透明性に優れたポリエステルの連続製造法が開示されている。しかしながら、このような方法で得られたポリエステルは熱安定性が悪く、得られた中空成形品のアセトアルデヒド含量が高くなるという問題を有している。三酸化アンチモン等のアンチモン系触媒に代わる重縮合触媒の検討も行われており、テトラアルコキシチタネートに代表されるチタン化合物やスズ化合物がすでに提案されているが、これらを用いて製造されたポリエステルは溶融成形時に熱劣化を受けやすく、またポリエステルが著しく着色するという問題点を有する。このような、チタン化合物を重縮合触媒として用いたときの

問題点を克服する試みとして、例えば、特開昭55-116722号では、テトラアルコキシチタネートをコバルト塩およびカルシウム塩と同時に用いる方法が提案されている。また、特開平8-73581号によると、重縮合触媒としてテトラアルコキシチタネートをコバルト化合物と同時に用い、かつ蛍光増白剤を用いる方法が提案されている。ところが、これらの技術では、テトラアルコキシチタネートを重縮合触媒として用いたときのPETの着色は低減されるものの、PETの熱分解を効果的に抑制することは達成されていない。チタン化合物を触媒として用いて重合したポリエステルの溶融成形時の熱劣化を抑制する他の試みとして、例えば、特開平10-259296号では、チタン化合物を触媒としてポリエステルを重合した後にリン系化合物を添加する方法が開示されている。しかし、重合後のポリマーに添加剤を効果的に混ぜ込むことは技術的に困難であるばかりでなく、コストアップにもつながり実用化されていないのが現状である。

【0005】アルミニウム化合物は一般に触媒活性に劣ることが知られている。アルミニウム化合物の中でも、アルミニウムのキレート化合物は他のアルミニウム化合物に比べて重縮合触媒として高い触媒活性を有することが報告されているが、上述のアンチモン化合物やチタン化合物と比べると十分な触媒活性を有しているとは言えず、しかもアルミニウム化合物を触媒として用いて長時間を要して重合したポリエステルは熱安定性に劣るという問題点があった。アルミニウム化合物にアルカリ金属化合物を添加して十分な触媒活性を有するポリエステル重合触媒とする技術も公知である。かかる公知の触媒を使用すると熱安定性に優れたポリエステルが得られるが、このアルカリ金属化合物を併用した触媒は、実用的な触媒活性を得ようとするときそれらの添加量が多く必要であり、その結果、得られたポリエステル重合体中のアルカリ金属化合物に起因して、少なくとも以下のいずれかの問題を生じる。

- 【0006】1) 異物量が多くなり、繊維用途に使用したときには製糸性や糸物性が低下する。
  - 2) ポリエステル重合体の耐加水分解性が低下し、また異物発生により透明性が低下する。
  - 3) ポリエステル重合体の色調の不良、即ち重合体が黄色く着色する現象が発生し、繊維用途に使用したときに、得られた繊維の色調が悪化するという問題が発生する。
  - 4) 溶融紡糸する際のフィルター圧が異物の目詰まりによって上昇し、生産性が低下する。
- アンチモン化合物以外で優れた触媒活性を有しかつ上記の問題を有しないポリエステルを与える触媒としては、ゲルマニウム化合物がすでに実用化されているが、この触媒は非常に高価であるという問題点や、重合中に反応系から外へ留出しやすいため反応系の触媒濃度が変化し



重合の制御が困難になるという課題を有しており、触媒主成分として使用することには問題がある。また、ポリエステルを溶融成形時の熱劣化を抑制する方法として、ポリエステルから触媒を除去する方法も挙げられる。ポリエステルから触媒を除去する方法としては、例えば特開平10-251394号公報には、酸性物質の存在下にポリエステル樹脂と超臨界流体である抽出剤とを接触させる方法が開示されている。しかし、このような超臨界流体を用いる方法は技術的に困難である上に製品のコストアップにもつながるので好ましくない。以上のような経緯で、アンチモンおよびゲルマニウム以外の金属成分を触媒の主たる金属成分とする重合触媒であり、触媒活性に優れ、かつ溶融成形時に熱劣化をほとんど起こさない(a)熱安定性、(b)熱酸化安定性、(c)耐加水分解性の少なくともいずれかに優れ、しかも異物量が少なく透明性に優れたポリエステル繊維を提供する重合触媒が望まれている。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、アンチモン化合物以外の新規なポリエステル重合触媒を用いて製造されたポリエステル重合体を溶融紡糸し得られたポリエステル繊維を提供するものである。また、本発明は、アンチモン化合物又はゲルマニウム化合物を触媒主成分として含まず、アルミニウムを主たる金属成分とし、触媒活性に優れ、かつ触媒の失活もしくは除去をすることなしに、溶融紡糸時の熱劣化が効果的に抑制されて熱安定性に優れ、異物発生が少なく、さらには色調も優れたポリエステル重合体を用いて溶融紡糸して得られたポリエステル繊維を提供する。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の筆者らは、アルミニウム化合物を触媒として用いて重合したポリエステルの熱安定性を向上する目的で重合時に各種酸化防止剤や安定剤の添加効果を検討したところ、アルミニウム化合物にフェノール系化合物、リン化合物又はフェノール部を同一分子内に有するリン化合物を組み合わせることによって、ポリエステルの熱安定性が向上するとともに、もともと触媒活性に劣るアルミニウム化合物が重合触媒として十分な活性をもつようになることを見だし本発明に到達した。本発明の重合触媒を用いると、アンチモン化合物を用いない品質に優れたポリエステル繊維を得ることができる。

【0009】すなわち、本発明は上記課題の解決法として、アルミニウム化合物と、リン化合物またはフェノール系化合物、特にフェノール部を同一分子内に有するリン化合物とからなるポリエステル重合触媒を用いて製造されたポリエステル重合体からなるポリエステル繊維及びポリエステル繊維の製造方法を提供する。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】本発明は、アンチモン化合物以外

の新規の重合触媒、およびこれを用いて製造されたポリエステル重合体からなるポリエステル繊維を提供するものである。本発明の重合触媒は、アルミニウム化合物と、リン化合物またはフェノール系化合物、特にフェノール部を同一分子内に有するリン化合物とからなるポリエステル重合触媒である。

【0011】本発明の重合触媒を構成するアルミニウムないしアルミニウム化合物としては、金属アルミニウムのほか、公知のアルミニウム化合物は限定なく使用できる。

【0012】アルミニウム化合物としては、具体的には、ギ酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウム、アロピオン酸アルミニウム、蔞酸アルミニウム、アクリル酸アルミニウム、ラウリン酸アルミニウム、ステアリン酸アルミニウム、安息香酸アルミニウム、トリクロロ酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、クエン酸アルミニウム、サリチル酸アルミニウムなどのカルボン酸塩、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム、炭酸アルミニウム、リン酸アルミニウム、ホスホン酸アルミニウムなどの無機酸塩、アルミニウムメトキサイド、アルミニウムエトキサイド、アルミニウムn-プロポキサイド、アルミニウムis-o-プロポキサイド、アルミニウムn-ブトキサイド、アルミニウムt-ブトキサイドなどアルミニウムアルコキサイド、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムアセチルアセテート、アルミニウムエチルアセトアセテート、アルミニウムエチルアセトアセテートジiso-プロポキサイドなどのアルミニウムキレート化合物、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物およびこれらの部分加水分解物、酸化アルミニウムなどが挙げられる。これらのうちカルボン酸塩、無機酸塩およびキレート化合物が好ましく、これらの中でもさらに酢酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウムおよびアルミニウムアセチルアセトネートがとくに好ましい。

【0013】本発明のアルミニウムないしアルミニウム化合物の使用量としては、得られるポリエステルのジカルボン酸や多価カルボン酸などのカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して0.001~0.05モル%が好ましく、さらに好ましくは、0.005~0.02モル%である。使用量が0.001モル%未満であると触媒活性が十分に発揮されない場合があり、使用量が0.05モル%以上になると、熱安定性や熱酸化安定性の低下、アルミニウムに起因する異物の発生や着色の増加が問題になる場合が発生する。この様にアルミニウム成分の添加量が少なくても本発明の重合触媒は十分な触媒活性を示す点に大きな特徴を有する。その結果熱安定性や熱酸化安定性が優れ、アルミニウムに起因する異物や着色が低減される。

【0014】本発明の重縮合触媒を構成するフェノール系化合物としては、フェノール構造を有する化合物であれば特に限定はされないが、例えば、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、2,6-ジシクロヘキシル-4-メチルフェノール、2,6-ジイソプロピル-4-エチルフェノール、2,6-ジ-tert-アミル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-tert-オクチル-4-n-プロピルフェノール、2,6-ジシクロヘキシル-4-n-オクチルフェノール、2-イソプロピル-4-メチル-6-tert-ブチルフェノール、2-tert-ブチル-2-エチル-6-tert-オクチルフェノール、2-イソブチル-4-エチル-6-tert-ヘキシルフェノール、2-シクロヘキシル-4-n-ブチル-6-イソプロピルフェノール、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、トリエチレングリコールビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサジオールビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2,2-チオジエチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4,4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナミド)、1,3,5-トリス(2,6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-tert-ブチルベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス[(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル]イソシアヌレート、トリス(4-tert-ブチル-2,6-ジメチル-3-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、2,4-ビス(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリン)-1,3,5-トリアジン、テトラキス[メチレン(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ)ヒドロキシナメート]メタン、ビス[(3,3-ビス(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブチリックアシッド)グリコールエステル、N,N'-ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン、2,2'-オギザミドビス[エチル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ビス[2-tert-ブチル-4-メチル-6-(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル)フェニル]テレフタレート、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、3,9-ビス[1,1-ジメチル-2-(β-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)エチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、2,2-ビス[4-(2-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシシナモイルオキシ))エトキシフェニル]プロパン、β-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アルキルエステル、テトラキス-[メチル-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、オクタデシル-3-

(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、チオジエチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、エチレンビス(オキシエチレン)ビス[3-(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル)プロピオネート]、ヘキサメチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、トリエチレングリコールビス-[3-(3'-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)]プロピオネート、1,1,3-トリス[2-メチル-4-(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)-5-tert-ブチルフェニル]ブタンなどを挙げることができる。これらは、同時に二種以上を併用することもできる。これらのうち、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス-[メチル-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、チオジエチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]が好ましい。

【0015】これらのフェノール系化合物をポリエステル重合時に添加することによってアルミニウム化合物の触媒活性が向上するとともに、重合したポリエステルの熱安定性も向上する。

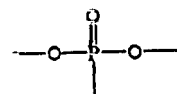
【0016】本発明のフェノール系化合物の使用量としては、得られるポリエステルのジカルボン酸や多価カルボン酸などのカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して $5 \times 10^{-7} \sim 0.01$ モルが好ましく、更に好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 0.005$ モルである。本発明では、フェノール系化合物にさらにリン化合物をともに用いても良い。

【0017】本発明の重縮合触媒を構成するリン化合物としては特に限定はされないが、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物からなる群より選ばれた一種または二種以上の化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。これらの中でも、一種または二種以上のホスホン酸系化合物を用いると触媒活性の向上効果がとくに大きく好ましい。

【0018】本発明で言うホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物とは、それぞれ下記式(22)～(27)で表される構造を有する化合物のことを言う。

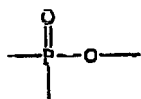
【0019】

【化22】



【0020】

【化23】



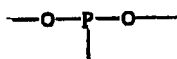
【0021】

【化24】



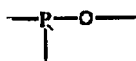
【0022】

【化25】



【0023】

【化26】



【0024】

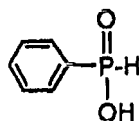
【化27】



【0025】本発明のホスホン酸系化合物としては、例えば、メチルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジエチル、フェニルホスホン酸ジフェニル、ベンジルホスホン酸ジメチル、ベンジルホスホン酸ジエチルなどが挙げられる。本発明のホスフィン酸系化合物としては、例えば、ジフェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸メチル、ジフェニルホスフィン酸フェニル、フェニルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸メチル、フェニルホスフィン酸フェニルなどが挙げられる。本発明のホスフィンオキサイド系化合物としては、例えば、ジフェニルホスフィンオキサイド、メチルジフェニルホスフィンオキサイド、トリフェニルホスフィンオキサイドなどが挙げられる。ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物の中では、本発明のリン化合物としては、下記式(28)～(33)で表される化合物を用いることが好ましい。

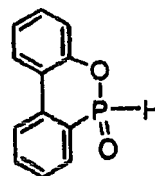
【0026】

【化28】



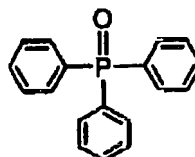
【0027】

【化29】



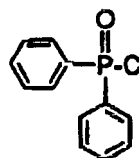
【0028】

【化30】



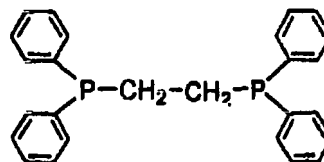
【0029】

【化31】



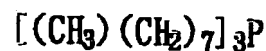
【0030】

【化32】



【0031】

【化33】

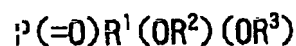


【0032】上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

【0033】また、本発明の重縮合触媒を構成するリン化合物としては、下記一般式(34)～(36)で表される化合物を用いると特に触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

【0034】

【化34】



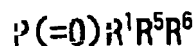
【0035】

【化35】



【0036】

【化36】



【0037】(式(34)～(36)中、 $R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $R^2$ 、 $R^3$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。ただし、炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

【0038】本発明の重縮合触媒を構成するリン化合物としては、上記式(34)～(36)中、 $R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ が芳香環構造を有する基である化合物がとくに好ましい。

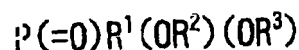
【0039】本発明の重縮合触媒を構成するリン化合物としては、例えば、メチルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジエチル、フェニルホスホン酸ジフェニル、ベンジルホスホン酸ジメチル、ベンジルホスホン酸ジエチル、ジフェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸メチル、ジフェニルホスフィン酸フェニル、フェニルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸メチル、フェニルホスフィン酸フェニル、ジフェニルホスフィンオキサイド、メチルジフェニルホスフィンオキサイド、トリフェニルホスフィンオキサイドなどが挙げられる。これらのうちで、フェニルホスホン酸ジメチル、ベンジルホスホン酸ジエチルがとくに好ましい。

【0040】本発明のリン化合物の使用量としては、得られるポリエステルのジカルボン酸や多価カルボン酸などのカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して $5 \times 10^{-7} \sim 0.01$ モルが好ましく、更に好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 0.005$ モルである。

【0041】本発明の重縮合触媒を構成するフェノール部を同一分子内に有するリン化合物としては、フェノール構造を有するリン化合物であれば特に限定はされないが、フェノール部を同一分子内に有する、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物からなる群より選ばれる一種または二種以上の化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。これらの中でも、一種または二種以上のフェノール部を同一分子内に有するホスホン酸系化合物を用いると触媒活性の向上効果がとくに大きく好ましい。また、本発明の重縮合触媒を構成するフェノール部を同一分子内に有するリン化合物としては、下記一般式(37)～(39)で表される化合物を用いると特に触媒活性が向上するため好ましい。

【0042】

【化37】



【0043】

【化38】



【0044】

【化39】

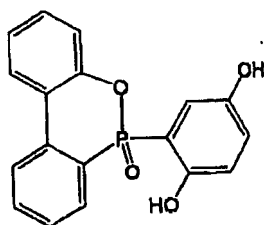
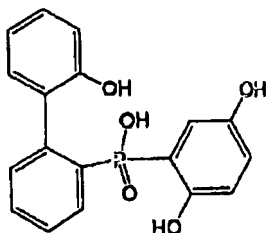
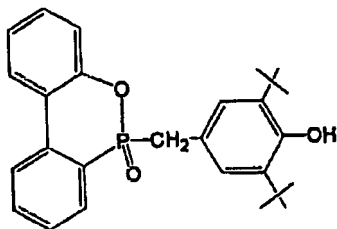
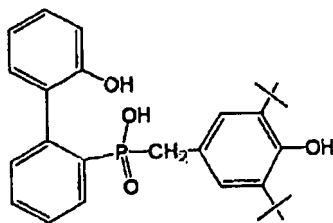


【0045】(式(37)～(39)中、 $R^1$ はフェノール部を含む炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基などの置換基およびフェノール部を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基などの置換基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $R^2$ 、 $R^3$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基などの置換基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。ただし、炭化水素基は分岐構造やシクロヘキシル等の脂環構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。 $R^2$ と $R^4$ の末端どうしは結合していてもよい。)

【0046】本発明のフェノール部を同一分子内に有するリン化合物としては、例えば、*p*-ヒドロキシフェニルホスホン酸、*p*-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジメチル、*p*-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジエチル、*p*-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジフェニル、ビス(*p*-ヒドロキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(*p*-ヒドロキシフェニル)ホスフィン酸メチル、ビス(*p*-ヒドロキシフェニル)ホスフィン酸フェニル、*p*-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィン酸、*p*-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィン酸メチル、*p*-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィン酸フェニル、*p*-ヒドロキシフェニルホスフィン酸、*p*-ヒドロキシフェニルホスフィン酸メチル、*p*-ヒドロキシフェニルホスフィン酸フェニル、ビス(*p*-ヒドロキシフェニル)ホスフィンオキサイド、トリス(*p*-ヒドロキシフェニル)ホスフィンオキサイド、ビス(*p*-ヒドロキシフェニル)メチルホスフィンオキサイド、および下記式(40)～(43)で表される化合物などが挙げられる。これらのうちで、下記式(42)で表される化合物および*p*-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジメチルがとくに好ましい。

【0047】

【化40】

【0048】  
【化41】【0049】  
【化42】【0050】  
【化43】

上記の式(42)にて示される化合物としては、SANKO-220(三光株式会社製)があり、使用可能である。

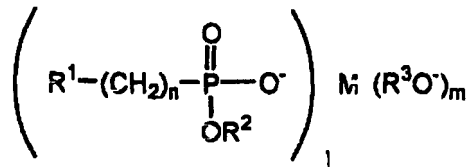
【0051】これらのフェノール部を同一分子内に有するリン化合物をポリエステル重合時に添加することによってアルミニウム化合物の触媒活性が向上するとともに、重合したポリエステルの熱安定性も向上する。

【0052】本発明のフェノール部を同一分子内に有するリン化合物の使用量としては、得られるポリエステルのジカルボン酸或多価カルボン酸などのカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して $5 \times 10^{-7} \sim 0.01$ モルが好ましく、更に好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 0.005$ モルである。本発明では、リン化合物としてリンの金属塩化合物を用いることが好ましい。本発明の重合触媒を構成する好ましいリン化合物であるリンの金属塩化合物とは、リン化合物の金属塩であれば特に限定はされないが、ホスホン酸系化合物の金属塩を用いると触媒活性の向上効果

が大きく好ましい。リン化合物の金属塩としては、モノ金属塩、ジ金属塩、トリ金属塩などが含まれる。

【0053】また、上記したリン化合物の中でも、金属塩の金属部分が、Li、Na、K、Be、Mg、Sr、Ba、Mn、Ni、Cu、Znから選択されたものを用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。これらのうち、Li、Na、Mgがとくに好ましい。

【0054】本発明の重合触媒を構成するリンの金属塩化合物としては、下記一般式(44)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

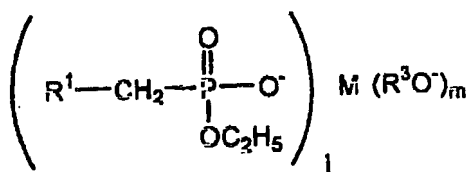
【0055】  
【化44】

【0056】(式(44)中、 $R^1$ は水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $R^2$ は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $R^3$ は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基またはカルボニルを含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $l$ は1以上の整数、 $m$ は0または1以上の整数を表し、 $l+m$ は4以下である。 $M$ は $(l+m)$ 価の金属カチオンを表す。 $n$ は1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

上記の $R^1$ としては、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、9-アンズリル、4-ビフェニル、2-ビフェニルなどが挙げられる。上記の $R^2$ としては例えば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、 $-CH_2CH_2OH$ で表される基などが挙げられる。 $R^3O^-$ としては例えば、水酸化物イオン、アルコラートイオン、アセテートイオンやアセチルアセトンイオンなどが挙げられる。

【0057】上記一般式(44)で表される化合物の中でも、下記一般式(45)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いることが好ましい。

【0058】  
【化45】



【0059】(式(45)中、 $\text{R}^1$ は水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシ基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $\text{R}^3$ は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基またはカルボニルを含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $l$ は1以上の整数、 $m$ は0または1以上の整数を表し、 $l+m$ は4以下である。 $\text{M}$ は $(l+m)$ 価の金属カチオンを表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

上記の $\text{R}^1$ としては、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、9-アンズリル、4-ビフェニル、2-ビフェニルなどが挙げられる。 $\text{R}^3\text{O}^-$ としては例えば、水酸化物イオン、アルコラートイオン、アセテートイオンやアセチルアセトンイオンなどが挙げられる。上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

【0060】上記式(45)の中でも、 $\text{M}$ が、 $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Be}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ から選択されたものを用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。これらのうち、 $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{Mg}$ がとくに好ましい。

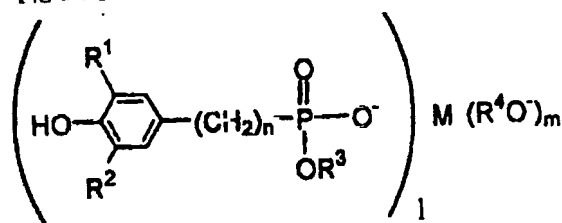
【0061】本発明のリンの金属塩化合物としては、リチウム[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、ナトリウム[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、カリウム[(2-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[(2-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、リチウム[ベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[ベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[ベンジルホスホン酸エチル]、ベリリウムビス[ベンジルホスホン酸エチル]、ストロンチウムビス[ベンジルホスホン酸エチル]、マンガンビス[ベンジルホスホン酸エチル]、ベンジルホスホン酸ナトリウム、マグネシウムビス[ベンジルホスホン酸]、ナトリウム[(9-アンズリル)メチルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[(9-アンズリル)メチルホスホン酸エチル]、ナトリウム[4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[4-クロロベンジルホスホン酸フェニル]、マグネシウムビス[4-クロロベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[4-アミノベンジルホスホン酸メチル]、マグネシウムビス[4-アミノベンジルホスホン

酸メチル]、フェニルホスホン酸ナトリウム、マグネシウムビス[フェニルホスホン酸エチル]、亜鉛ビス[フェニルホスホン酸エチル]などが挙げられる。これらの中で、リチウム[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、ナトリウム[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、リチウム[ベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[ベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[ベンジルホスホン酸エチル]、ベンジルホスホン酸ナトリウム、マグネシウムビス[ベンジルホスホン酸]がとくに好ましい。

【0062】本発明の重合触媒を構成する別の好ましいリン化合物であるリンの金属塩化合物は、下記一般式(46)で表される化合物から選択される少なくとも一種からなるものである。

【0063】

【化46】

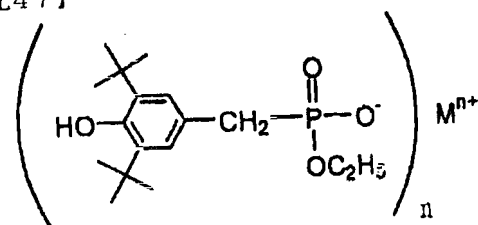


【0064】(式(46)中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1～30の炭化水素基を表す。 $\text{R}^3$ は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $\text{R}^4$ は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基またはカルボニルを含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $\text{R}^4\text{O}^-$ としては例えば、水酸化物イオン、アルコラートイオン、アセテートイオンやアセチルアセトンイオンなどが挙げられる。 $l$ は1以上の整数、 $m$ は0または1以上の整数を表し、 $l+m$ は4以下である。 $\text{M}$ は $(l+m)$ 価の金属カチオンを表す。 $n$ は1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

【0065】これらの中でも、下記一般式(47)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いることが好ましい。

【0066】

【化47】



【0067】(式(47)中、 $M^{n+}$ は $n$ 価の金属カチオンを表す。 $n$ は1, 2, 3または4を表す。)

【0068】上記式(46)または(47)の中でも、 $M$ が、Li, Na, K, Be, Mg, Sr, Ba, Mn, Ni, Cu, Znから選択されたものを用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。これらのうち、Li, Na, Mgがとくに好ましい。

【0069】本発明の特定のリンの金属塩化合物としては、リチウム[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸]、カリウム[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸]、バリウムビス[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸メチル]、ストロンチウムビス[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、バリウムビス[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸フェニル]、マンガンビス[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ニッケルビス[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、銅ビス[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、亜鉛ビス[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]などが挙げられる。これらの中で、リチウム[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]がとくに好ましい。

【0070】本発明の別の実施形態は、リン化合物のアルミニウム塩から選択される少なくとも一種を含むことを特徴とするポリエステル重合触媒である。リン化合物のアルミニウム塩に他のアルミニウム化合物やリン化合物やフェノール系化合物などを組み合わせて使用しても良い。本発明の重合触媒を構成する好ましい成分であるリン化合物のアルミニウム塩とは、アルミニウム部を有するリン化合物であれば特に限定はされないが、ホスホン酸系化合物のアルミニウム塩を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。リン化合物のアルミニウム塩としては、モノアルミニウム塩、ジアルミニウム塩、トリアルミニウム塩などが含まれる。

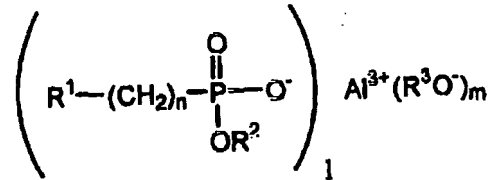
【0071】上記したリン化合物のアルミニウム塩の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

【0072】本発明の重合触媒を構成するリン化合物の

アルミニウム塩としては、下記一般式(48)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

【0073】

【化48】



【0074】(式(48)中、 $R^1$ は水素、炭素数1~50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシ基またはアミノ基を含む炭素数1~50の炭化水素基を表す。 $R^2$ は、水素、炭素数1~50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1~50の炭化水素基を表す。 $R^3$ は、水素、炭素数1~50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基またはカルボニルを含む炭素数1~50の炭化水素基を表す。 $l$ は1以上の整数、 $m$ は0または1以上の整数を表し、 $l+m$ は3である。 $n$ は1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

【0075】上記の $R^1$ としては、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、9-アンズリル、4-ビフェニル、2-ビフェニルなどが挙げられる。上記の $R^2$ としては例えば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、 $-CH_2CH_2OH$ で表される基などが挙げられる。上記の $R^3O^-$ としては例えば、水酸化物イオン、アルコラートイオン、エチレングリコラートイオン、アセテートイオンやアセチルアセトンイオンなどが挙げられる。

【0076】本発明のリン化合物のアルミニウム塩としては、(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、(1-ナフチル)メチルホスホン酸のアルミニウム塩、(2-ナフチル)メチルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、ベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、ベンジルホスホン酸のアルミニウム塩、(9-アンズリル)メチルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、2-メチルベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、4-クロロベンジルホスホン酸フェニルのアルミニウム塩、4-アミノベンジルホスホン酸メチルのアルミニウム塩、4-メトキシベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、フェニルホスホン酸エチルのアルミニウム塩などが挙げられる。これらの中で、(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、ベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩がとくに好

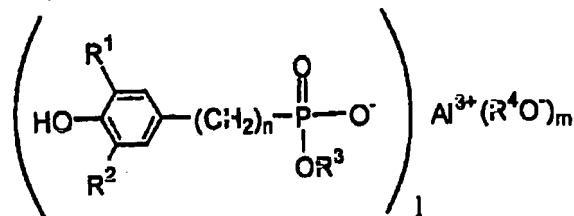
ましい。

【0077】本発明の別の実施形態は、下記一般式(49)で表されるリン化合物のアルミニウム塩から選択される少なくとも一種からなるポリエステル重合触媒である。リン化合物のアルミニウム塩に、他のアルミニウム化合物やリン化合物やフェノール系化合物などを組み合

わせて使用しても良い。本発明の重合触媒を構成する別の好ましいリン化合物のアルミニウム塩とは、下記一般式(49)で表される化合物から選択される少なくとも一種からなるものを言う。

【0078】

【化49】



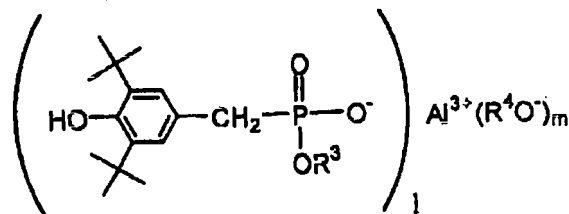
【0079】(式(49)中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1~30の炭化水素基を表す。 $\text{R}^3$ は、水素、炭素数1~50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1~50の炭化水素基を表す。 $\text{R}^4$ は、水素、炭素数1~50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基またはカルボニルを含む炭素数1~50の炭化水素基を表す。 $l$ は1以上の整数、 $m$ は0または1以上の整数を表し、 $l+m$ は3である。 $n$ は1以上

の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

【0080】これらの中でも、下記一般式(50)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いることが好ましい。

【0081】

【化50】



【0082】(式(50)中、 $\text{R}^3$ は、水素、炭素数1~50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1~50の炭化水素基を表す。 $\text{R}^4$ は、水素、炭素数1~50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基またはカルボニルを含む炭素数1~50の炭化水素基を表す。 $l$ は1以上の整数、 $m$ は0または1以上の整数を表し、 $l+m$ は3である。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

【0083】上記の $\text{R}^3$ としては例えば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ で表される基などが挙げられる。上記の $\text{R}^4\text{O}^-$ としては例えば、水酸化物イオン、アルコラートイオン、エチレングリコラートイオン、アセテートイオンやアセチルアセトンイオンなどが挙げられる。

【0084】本発明のリン化合物のアルミニウム塩としては、3,5-ジ- $tert$ -ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、3,5-ジ- $tert$ -ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸メチルのア

ルミニウム塩、3,5-ジ- $tert$ -ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸イソプロピルのアルミニウム塩、3,5-ジ- $tert$ -ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸フェニルのアルミニウム塩、3,5-ジ- $tert$ -ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸のアルミニウム塩などが挙げられる。これらの中で、3,5-ジ- $tert$ -ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、3,5-ジ- $tert$ -ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸メチルのアルミニウム塩がとくに好ましい。

【0085】本発明では、リン化合物としてP-OH結合を少なくとも一つ有するリン化合物を用いることが好ましい。本発明の重合触媒を構成する好ましいリン化合物であるP-OH結合を少なくとも一つ有するリン化合物とは、分子内にP-OHを少なくとも一つ有するリン化合物であれば特に限定はされない。これらのリン化合物の中でも、P-OH結合を少なくとも一つ有するホスホン酸系化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

【0086】上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

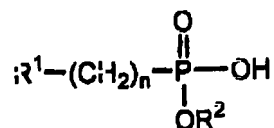
【0087】本発明の重合触媒を構成するP-OH結合を少



なくとも一つ有するリン化合物としては、下記一般式(51)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

【0088】

【化51】



(式(51)中、 $R^1$ は水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $R^2$ は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $n$ は1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

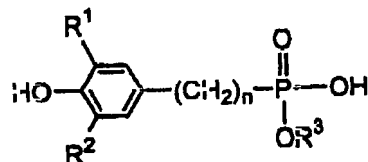
上記の $R^1$ としては、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、9-アンスリル、4-ビフェニル、2-ビフェニルなどが挙げられる。上記の $R^2$ としては例えば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、 $-CH_2CH_2OH$ で表される基などが挙げられる。

【0089】上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

【0090】本発明の $P-OH$ 結合を少なくとも一つ有するリン化合物としては、(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル、(1-ナフチル)メチルホスホン酸、(2-ナフチル)メチルホスホン酸エチル、ベンジルホスホン酸エチル、ベンジルホスホン酸、(9-アンスリル)メチルホスホン酸エチル、4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル、2-メチルベンジルホスホン酸エチル、4-クロロベンジルホスホン酸フェニル、4-アミノベンジルホスホン酸メチル、4-メトキシベンジルホスホン酸エチルなどが挙げられる。これらの中で、(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル、ベンジルホスホン酸エチルがとくに好ましい。

【0091】また本発明で用いられる好ましいリン化合物としては、 $P-OH$ 結合を少なくとも一つ有する特定のリン化合物が挙げられる。本発明の重合触媒を構成する好ましいリン化合物である $P-OH$ 結合を少なくとも一つ有する特定のリン化合物とは、下記一般式(52)で表される化合物から選択される少なくとも一種の化合物のことを言う。

【化52】

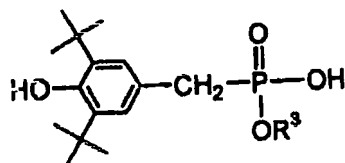


【0092】(式(52)中、 $R^1$ 、 $R^2$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1～30の炭化水素基を表す。 $R^3$ は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $n$ は1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

【0093】これらの中でも、下記一般式(53)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いることが好ましい。

【0094】

【化53】



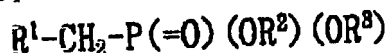
【0095】(式(53)中、 $R^3$ は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

【0096】上記の $R^3$ としては例えば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、 $-CH_2CH_2OH$ で表される基などが挙げられる。

【0097】本発明の $P-OH$ 結合を少なくとも一つ有する特定のリン化合物としては、3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル、3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸メチル、3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸イソプロピル、3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸フェニル、3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸オクタデシル、3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸などが挙げられる。これらの中で、3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル、3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸メチルがとくに好ましい。

【0098】好ましいリン化合物としては、化学式(54)であらわされるリン化合物が挙げられる。

【化54】



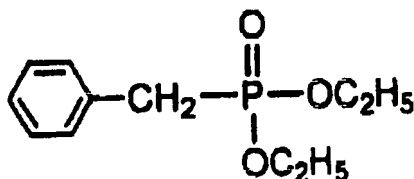
(式(54)中、 $R^1$ は炭素数1～49の炭化水素基、または水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～49の炭化水素基を表し、 $R^2, R^3$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。炭化水素基は脂環構造や分岐構造や芳香環構造を含んでいてもよい。)

また、更に好ましくは、化学式(54)中の $R^1, R^2, R^3$ の少なくとも一つが芳香環構造を含む化合物である。

【0099】本発明に使用するリン化合物の具体例を以下に示す。

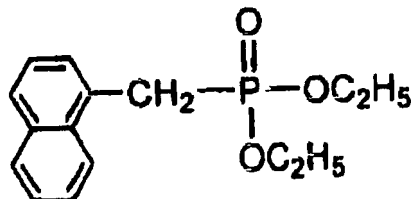
【0100】

【化55】



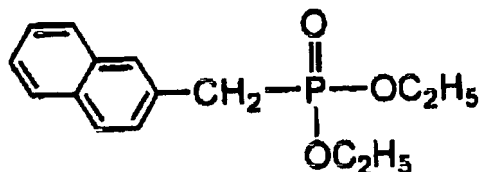
【0101】

【化56】



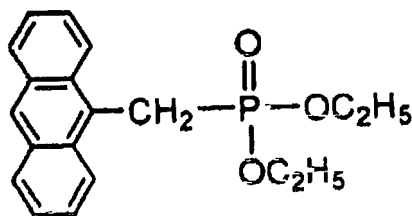
【0102】

【化57】



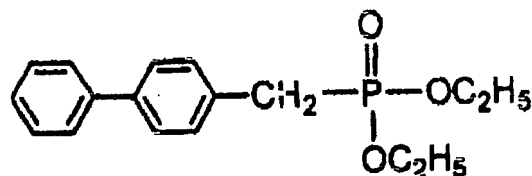
【0103】

【化58】



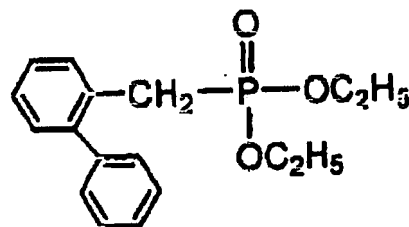
【0104】

【化59】



【0105】

【化60】

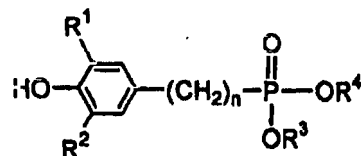


【0106】また、本発明に用いるリン化合物は、分子量が大きいものの方が重合時に留去されにくいいため効果が大きく好ましい。

【0107】本発明の重縮合触媒使用する事が望ましい別のリン化合物は、下記一般式(61)で表される化合物から選ばれる少なくとも一種のリン化合物である。

【0108】

【化61】



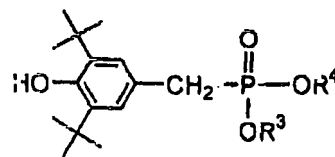
【0109】(上記式(61)中、 $R^1, R^2$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1～30の炭化水素基を表す。

$R^3, R^4$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $n$ は1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

【0110】上記一般式(61)の中でも、下記一般式(62)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いると触媒活性の向上効果が高く好ましい。

【0111】

【化62】



【0112】(上記式(62)中、 $R^3, R^4$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基また

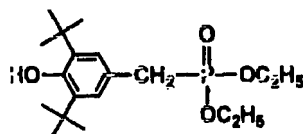
はアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

【0113】上記のR<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>としては例えば、水素、メチル基、ブチル基等の短鎖の脂肪族基、オクタデシル等の長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基等の芳香族基、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OHで表される基などが挙げられる。

【0114】本発明の特定のリン化合物としては、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジイソプロピル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジ-n-ブチル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジオクタデシル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジフェニルなどが挙げられる。これらの中で、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジオクタデシル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジフェニルがとくに好ましい。

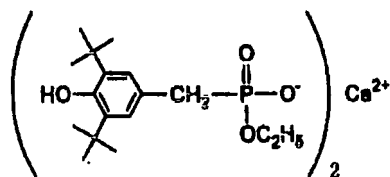
【0115】本発明の重縮合触媒使用することが望ましい別のリン化合物は、化学式(63)、(化64)で表される化合物から選ばれる少なくとも一種のリン化合物である。

【化63】



【0116】

【化64】



【0117】本発明のリン化合物を併用することにより、ポリエステル重合触媒中のアルミニウムとしての添加量が少量でも十分な触媒効果を発揮する触媒が得られる。

【0118】本発明のリン化合物の使用量としては、得られるポリエステルのポリカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して0.0001～0.1モル%が好ましく、0.005～0.05モル%であることがさらに好ましい。リン化合物の添加量が0.0001モル%未満の場合には添加効果が発揮されない場合があり、0.1モル%を超えて添加すると逆にポリエステル重合触媒としての触媒活性が低下する場合があり、その低下の傾向は、アルミニウムの使

用量等により変化する。

【0119】リン化合物を使用せず、アルミニウム化合物を主たる触媒成分とする技術であって、アルミニウム化合物の使用量を低減し、さらにコバルト化合物を添加してアルミニウム化合物を主触媒とした場合の熱安定性の低下による着色を防止する技術があるが、コバルト化合物を十分な触媒活性を有する程度に添加するとやはり熱安定性が低下する。従って、この技術では両者を両立することは困難である。

【0120】本発明によれば、上述の特定の化学構造を有するリン化合物の使用により、熱安定性の低下、異物発生等の問題を起こさず、しかも金属含有成分のアルミニウムとしての添加量が少量でも十分な触媒効果を有する重合触媒が得られ、この重合触媒を使用することによりポリエステル繊維の溶融成形時の熱安定性が改善される。本発明のリン化合物に代えてリン酸やトリメチルリン酸等のリン酸エステルを添加しても添加効果が見られず、実用的でない。また、本発明のリン化合物を本発明の添加量の範囲で従来のアンチモン化合物、チタン化合物、スズ化合物、ゲルマニウム化合物等の金属含有ポリエステル重合触媒と組み合わせて使用しても、溶融重合反応を促進する効果は認められない。

【0121】上述の触媒は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、もしくはこれらの化合物を含有していないものであることが好ましい。また一方で、本発明においてアルミニウムもしくはその化合物に加えて少量のアルカリ金属、アルカリ土類金属並びにその化合物から選択される少なくとも1種を第2金属含有成分として共存させることが好ましい態様である。かかる第2金属含有成分を触媒系に共存させることは、ジエチレングリコールの生成を抑制する効果に加えて触媒活性を高め、従って反応速度をより高めた触媒成分が得られ、生産性向上に有効である。

【0122】アルミニウム化合物にアルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物を添加して十分な触媒活性を有する触媒とする技術は公知である。かかる公知の触媒を使用すると熱安定性に優れたポリエステルが得られるが、アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物を併用した公知の触媒は、実用的な触媒活性を得ようとするとそれらの添加量が多く必要であり、アルカリ金属化合物を使用したときはそれに起因する異物量が多くなり、繊維の製糸性や糸物性が低下する。またアルカリ土類金属化合物を併用した場合には、実用的な活性を得ようとすると得られたポリエステルの熱安定性、熱酸化安定性が低下し、加熱による着色が大きく、異物の発生量も多くなる。アルカリ金属、アルカリ土類金属並びにその化合物を添加する場合、その使用量M(モル%)は、ポリエステルの構成する全ポリカルボン酸ユニットのモル数に対して、 $1 \times 10^{-6}$ 以上0.1モル%未満であることが好ましく、より好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 0.05$

モル%であり、さらに好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 0.03$ モル%であり、特に好ましくは、 $1 \times 10^{-5} \sim 0.01$ モル%である。アルカリ金属、アルカリ土類金属の添加量が少量であるため、熱安定性低下、異物の発生、着色等の問題を発生させることなく、反応速度を高めることが可能である。また、耐加水分解性の低下等の問題を発生させることなく、反応速度を高めることが可能である。アルカリ金属、アルカリ土類金属並びにその化合物の使用量Mが0.1モル%以上になると熱安定性の低下、異物発生や着色の増加、耐加水分解性の低下等が製品加工上問題となる場合が発生する。Mが $1 \times 10^{-6}$ モル%未満では、添加してもその効果が明確ではない。

【0123】本発明においてアルミニウムもしくはその化合物に加えて使用することが好ましい第2金属含有成分を構成するアルカリ金属、アルカリ土類金属としては、Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Baから選択される少なくとも1種であることが好ましく、アルカリ金属ないしその化合物の使用がより好ましい。アルカリ金属ないしその化合物を使用する場合、特にLi, Na, Kの使用が好ましい。アルカリ金属やアルカリ土類金属の化合物としては、例えば、これら金属のギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、蔞酸などの飽和脂肪族カルボン酸塩、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和脂肪族カルボン酸塩、安息香酸などの芳香族カルボン酸塩、トリクロロ酢酸などのハロゲン含有カルボン酸塩、乳酸、クエン酸、サリチル酸などのヒドロキシカルボン酸塩、炭酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホスホン酸、炭酸水素、リン酸水素、硫化水素、亜硫酸、チオ硫酸、塩酸、臭化水素酸、塩素酸、臭素酸などの無機酸塩、1-プロパンスルホン酸、1-ペンタンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸などの有機スルホン酸塩、ラウリル硫酸などの有機硫酸塩、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、iso-プロポキシ、n-ブトキシ、tert-ブトキシなどのアルコキサイド、アセチルアセトネートなどのキレート化合物、水素化物、酸化物、水酸化物などが挙げられる。これらのアルカリ金属、アルカリ土類金属またはそれらの化合物のうち、水酸化物等のアルカリ性の強いものを用いる場合、これらはエチレングリコール等のジオールもしくはアルコール等の有機溶媒に溶解しにくい傾向があるため、水溶液で重合系に添加しなければならず重合工程上問題となる場合がある。さらに、水酸化物等のアルカリ性の強いものを用いた場合、重合時にポリエステルが加水分解等の副反応を受け易くなるとともに、重合したポリエステルは着色し易くなる傾向があり、耐加水分解性も低下する傾向がある。従って、本発明のアルカリ金属またはそれらの化合物あるいはアルカリ土類金属またはそれらの化合物として好適なものは、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の飽和脂肪族カルボン酸塩、不飽和脂肪族カルボン酸塩、芳香族カルボン塩、ハロゲン含有カルボン酸塩、ヒ

ドロキシカルボン酸塩、硫酸、硝酸、リン酸、ホスホン酸、リン酸水素、硫化水素、亜硫酸、チオ硫酸、塩酸、臭化水素酸、塩素酸、臭素酸から選ばれる無機酸塩、有機スルホン酸塩、有機硫酸塩、キレート化合物、および酸化物である。これらの中でもさらに、取り扱い易さや入手のし易さ等の観点から、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の飽和脂肪族カルボン酸塩、特に酢酸塩の使用が好ましい。

【0124】本発明に使用するポリエステルは熱安定性パラメータ(TS)が下記式(1)を満たすことが好ましい。

$$(1) TS < 0.30$$

ただし、TSは固有粘度([IV] i)が約0.65 dl/gのPET 1gをガラス試験管に入れ130℃で12時間真空乾燥した後、非流通窒素雰囲気下で300℃にて2時間熔融状態に維持した後の固有粘度([IV] f)から、次式により計算される数値である。非流通窒素雰囲気とは、流通しない窒素雰囲気を意味し、例えば、レジenchップを入れたガラス試験管を真空ラインに接続し、減圧と窒素封入を5回以上繰り返した後に100 Torrとなるように窒素を封入して封管した状態である。

$$TS = 0.245 \{ [IV] f^{-1.47} - [IV] i^{-1.47} \}$$

TSは、0.25以下であることがより好ましく、0.20以下であることが特に好ましい。また、本発明に使用するポリエステルは、熱酸化安定性パラメータ(TOS)が下記式(2)を満たすことが好ましい。

$$(2) TOS < 0.10$$

上記式中、TOSは熔融重合したIVが約0.65 dl/gで12時間真空乾燥したもの0.3gをガラス試験管に入れ70℃で12時間1/gのPETレジenchップを冷凍粉碎して20メッシュ以下の粉末として13真空乾燥した後、シリカゲルで乾燥した空気下で230℃、15分間加熱した後のIVから、下記計算式を用いて求められる。

$$TOS = 0.245 \{ [IV] f^{1.47} - [IV] i^{1.47} \}$$

[IV] i および [IV] f はそれぞれ加熱試験前と加熱試験後のIV (dl/g)を指す。シリカゲルで乾燥した空気下で加熱する方法としては、例えば、シリカゲルを入れた乾燥管をガラス試験管上部に接続し、乾燥した空気下で加熱する方法が例示できる。TOSは、より好ましくは0.09以下、さらに好ましくは0.08以下である。また、本発明に使用するポリエステルは、耐加水分解性パラメータ(HS)が下記式(3)を満たすことを好ましい。

$$(3) HS < 0.10$$

(HSは熔融重合して得られる固有粘度が約0.65 dl/g (試験前:[IV] i)のPETのチップを冷

凍粉碎して20メッシュ以下の粉末として130℃で12時間真空乾燥した後、その1gを純水100mlと共にビーカーに入れ、密閉系にして130℃に加熱、加圧した条件下に6時間攪拌した後の固有粘度（[IV] f 2）から、次式により計算される数値である。

$$HS = 0.245 \{ [IV] f 2^{-1.47} - [IV] i^{-1.47} \}$$

HSの測定に使用するビーカーは、酸やアルカリの溶出のないものを使用する。具体的にはステンレスビーカー、石英ビーカーの使用が好ましい。HSは0.09以下であることがより好ましく、0.085以下であることが特に好ましい。また、本発明に使用するポリエステルは、ポリエステルの溶液ヘーズ値（Haze）が下記式（4）を満たすことが好ましい。

$$(4) \text{Haze} < 3.0 (\%)$$

上記式中、Hazeは熔融重合した固有粘度が約0.65dl/gのポリエチレンテレフタレート（PET）レジンチップをパークロフェノール/1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンの3/1混合溶媒（重量比）に溶解して8g/100mlの溶液とし、ヘーズメータを用いて測定した値を示す。Hazeの測定は、セル長1cmのセルを使用し、上記溶液を充填して測定した。Hazeは、より好ましくは2.0以下、さらに好ましくは1.0以下である。本発明において、TS、TOS、HS、Hazeを測定するために使用するPETレジenchippは、熔融重合後、熔融状態からの急冷によって作製されたものを使用する。これらの測定に用いるレジenchippの形状としては、例えば、長さ約3mm、直径約2mmのシリンダー形状のレジenchippを使用する。またカラー測定を行なう場合は、レジenchippは、熔融重合工程を経た後、熔融状態からの急冷によって作製された実質的に非晶のものを使用する。実質的に非晶のレジenchippを得る方法としては、例えば、熔融重合後反応系からポリマーを取り出す際に、反応系の吐出口からポリマーを吐出させた直後に冷水にて急冷し、その後十分な時間冷水中で保持した後チップ状にカットして得る方法などが例示できる。このようにして得られたレジenchippは、外観上、結晶化による白化は認められず透明なものが得られる。このようにして得られたレジenchippは、約一昼夜室温にて用紙等の上で風乾した後、カラー測定に使用される。上述の操作の後、レジenchippは外観上、結晶化による白化は認められず透明なままである。なお、カラー測定用のレジenchippには二酸化チタン等の外観に影響を及ぼす添加剤は一切使用しない。カラー測定用に用いるレジenchippの形状としては、例えば、長さ約3mm、直径約2mmのシリンダー形状のレジenchippを使用する。本発明のポリエステル繊維には、さらに、コバルト化合物をコバルト原子としてポリエステルに対して10ppm未満の量で添加する事が好ましい態様である。

【0125】コバルト化合物はそれ自体ある程度の重合活性を有していることは知られているが、前述のように十分な触媒効果を発揮する程度に添加すると得られるポリエステル繊維の明るさの低下や熱安定性の低下が起こる。本発明によれば得られるポリエステル繊維は、色調並びに熱安定性が良好であるが、コバルト化合物を上記のような少量で添加による触媒効果が明確でないような添加量にて添加することにより、得られるポリエステル繊維の明るさの低下を起こすことなく着色をさらに効果的に消去できる。なお本発明におけるコバルト化合物は、着色の消去が目的であり、添加時期は重合のどの段階であってもよく、重合反応終了後であってもかまわない。

【0126】コバルト化合物としては特に限定はないが、具体的には例えば、酢酸コバルト、硝酸コバルト、塩化コバルト、コバルトアセチルアセトネート、ナフテン酸コバルトおよびそれらの水和物等が挙げられる。その中でも特に酢酸コバルト四水塩が好ましい。

【0127】コバルト化合物の添加量は、最終的に得られるポリマーに対してアルミニウム原子とコバルト原子の合計が50ppm以下かつ、コバルト原子は10ppm未満となることが好ましい。より好ましくはアルミニウム原子とコバルト原子の合計が40ppm以下かつ、コバルト原子は8ppm以下、さらに好ましくはアルミニウム原子とコバルト原子の合計が25ppm以下かつ、コバルト原子は5ppm以下である。ポリエステルの熱安定性の点から、アルミニウム原子とコバルト原子の合計が50ppmより少ないこと、コバルト原子が10ppm以下であることが好ましい。また、十分な触媒活性を有するためには、アルミニウム原子とコバルト原子の合計量が0.01ppmより多いことが好ましい。

【0128】本発明におけるポリエステル繊維の製造に用いられるポリエステル重合体は、触媒として本発明のポリエステル重合触媒を用いる点以外は従来公知の工程を備えた方法で行うことができる。例えば、PETを製造する場合は、テレフタル酸とエチレングリコールとのエステル化後、重縮合する方法、もしくは、テレフタル酸ジメチルなどのテレフタル酸のアルキルエステルとエチレングリコールとのエステル交換反応を行った後、重縮合する方法のいずれの方法でも行うことができる。また、重合の装置は、回分式であっても、連続式であってもよい。

【0129】本発明の触媒は、重合反応のみならずエステル化反応およびエステル交換反応にも触媒活性を有する。例えば、テレフタル酸ジメチルなどのジカルボン酸のアルキルエステルとエチレングリコールなどのグリコールとのエステル交換反応による重合は、通常チタン化合物や亜鉛化合物などのエステル交換触媒の存在下で行われるが、これらの触媒に代えて、もしくはこれらの触媒に共存させて本発明の触媒を用いることもできる。ま

た、本発明の触媒は、熔融重合のみならず固相重合や溶液重合においても触媒活性を有しており、いずれの方法によってもポリエステル繊維を製造に適したポリエステル重合体を製造することが可能である。また本発明のポリエステル繊維は常法の熔融紡糸法により製造することが可能であり、紡糸・延伸を2ステップで行う方法及び1ステップで行う方法が採用できる。さらに、捲縮付与、熱セットやカット工程を備えたステーブルの製造方法など公知の繊維製造方法がすべて適用できるものである。

【0130】本発明の重合触媒は、重合反応の任意の段階で反応系に添加することができる。例えばエステル化反応もしくはエステル交換反応の開始前および反応途中の任意の段階あるいは重縮合反応の開始直前あるいは重縮合反応途中の任意の段階で反応系への添加することが出来る。特に、アルミニウムないしその化合物は重縮合反応の開始直前に添加することが好ましい。

【0131】本発明の重縮合触媒の添加方法は、粉末状もしくはニート状での添加であってもよいし、エチレングリコールなどの溶媒のスラリー状もしくは溶液状での添加であってもよく、特に限定されない。また、アルミニウム金属もしくはその化合物と他の成分、好ましくは本発明のフェノール系化合物もしくはリン化合物とを予め混合したものを添加してもよいし、これらを別々に添加してもよい。また、アルミニウム金属もしくはその化合物と他の成分、好ましくはフェノール系化合物もしくはリン化合物とを同じ添加時期に重合系に添加してもよいし、それぞれを異なる添加時期に添加してもよい。

【0132】本発明の重合触媒は、アンチモン化合物、チタン化合物、ゲルマニウム化合物、スズ化合物等の他の重合触媒を、これらの成分の添加が前述の様なポリエステルの特性、加工性、色調等製品に問題が生じない添加量の範囲内において共存させて用いることは、重合時間の短縮による生産性を向上させる際に有利であり、好ましい。

【0133】ただし、アンチモン化合物としては重合して得られるポリエステルに対してアンチモン原子として50ppm以下の量で添加可能である。より好ましくは30ppm以下の量で添加することである。アンチモンの添加量を50ppmより多くすると、金属アンチモンの析出が起こり、ポリエステルに黒ずみや異物が発生するため好ましくない。

【0134】チタン化合物としては重合して得られるポリマーに対して10ppm以下の範囲で添加する事が可能である。より好ましくは5ppm以下、さらに好ましくは2ppm以下の量で添加することである。チタンの添加量を10ppmより多くすると得られるレジンの熱安定性が著しく低下する。

【0135】ゲルマニウム化合物としては重合して得られるポリエステル中にゲルマニウム原子として20ppm以

下の量で添加することが可能である。より好ましくは10ppm以下の量で添加することである。ゲルマニウムの添加量を20ppmより多くするとコスト的に不利となるため好ましくない。

【0136】本発明の重合触媒を用いてポリエステルの重合する際には、アンチモン化合物、チタン化合物、ゲルマニウム化合物、スズ化合物を1種又は2種以上使用できる。

【0137】本発明で用いられるアンチモン化合物、チタン化合物、ゲルマニウム化合物およびスズ化合物は特に限定はない。

【0138】具体的には、アンチモン化合物としては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酢酸アンチモン、アンチモングリコキサイドなどが挙げられ、これらのうち三酸化アンチモンが好ましい。

【0139】また、チタン化合物としてはテトラ-*n*-プロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ-*n*-ブチルチタネート、テトライソブチルチタネート、テトラ-*tert*-ブチルチタネート、テトラシクロヘキシルチタネート、テトラフェニルチタネート、蔞酸チタン等が挙げられ、これらのうちテトラ-*n*-ブトキシチタネートが好ましい。

【0140】そしてゲルマニウム化合物としては二酸化ゲルマニウム、四塩化ゲルマニウムなどが挙げられ、これらのうち二酸化ゲルマニウムが好ましい。

【0141】また、スズ化合物としては、ジブチルスズオキサイド、メチルフェニルスズオキサイド、テトラエチルスズ、ヘキサエチルスズオキサイド、トリエチルスズハイドロオキサイド、モノブチルヒドロキシスズオキサイド、トリイソブチルスズアデテート、ジフェニルスズジラウレート、モノブチルスズトリクロライド、ジブチルスズサルファイド、ジブチルヒドロキシスズオキサイド、メチルスタンノン酸、エチルスタンノン酸などが挙げられ、特にモノブチルヒドロキシスズオキサイドの使用が好ましい。

【0142】本発明に言うポリエステルとは、ジカルボン酸を含む多価カルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体から選ばれる一種または二種以上とグリコールを含む多価アルコールから選ばれる一種または二種以上とから成るもの、またはヒドロキシカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体から成るもの、または環状エステルから成るものをいう。

【0143】ジカルボン酸としては、蔞酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ヒメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、1,3-シクロブタンジカルボン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサジカルボン酸、1,3-シクロヘキサジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、

酸、2,5-ノルボルナンジカルボン酸、ダイマー酸などに例示される飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などに例示される不飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、オルソフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、5-(アルカリ金属)スルホイソフタル酸、ジフェニン酸、1,3-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-p,p'-ジカルボン酸、バモイン酸、アントラセンジカルボン酸などに例示される芳香族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体が挙げられる。

【0144】これらのジカルボン酸のうちテレフタル酸およびナフタレンジカルボン酸とくに2,6-ナフタレンジカルボン酸が、得られるポリエステル等の点で好ましく、必要に応じて他のジカルボン酸を構成成分とする。

【0145】これらジカルボン酸以外の多価カルボン酸として、エタントリカルボン酸、プロパントリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、トリメシン酸、3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸、およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

【0146】グリコールとしてはエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、2,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサンジオール、1,3-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサジメタノール、1,3-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジエタノール、1,10-デカメレングリコール、1,12-ドデカンジオール、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどに例示される脂肪族グリコール、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシビスフェノール、1,4-ビス( $\beta$ -ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-ビス( $\beta$ -ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン、1,2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)エタン、ビスフェノールA、ビスフェノールC、2,5-ナフタレンジオール、これら

のグリコールにエチレンオキシドが付加したグリコール、などに例示される芳香族グリコールが挙げられる。

【0147】これらのグリコールのうちエチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノールが好ましい。

【0148】これらグリコール以外の多価アルコールとして、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセロール、ヘキサントリオールなどが挙げられる。

【0149】ヒドロキシカルボン酸としては、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、ヒドロキシ酢酸、3-ヒドロキシ酪酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、4-ヒドロキシシクロヘキサカルボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

【0150】環状エステルとしては、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\beta$ -プロピオラクトン、 $\beta$ -メチル- $\beta$ -プロピオラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、グリコリド、ラクチドなどが挙げられる。

【0151】多価カルボン酸もしくはヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体としては、これらのアルキルエステル、酸クロライド、酸無水物などが挙げられる。

【0152】本発明で用いられるポリエステルは主たる酸成分がテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体もしくはナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体であり、主たるグリコール成分がアルキレングリコールであるポリエステルが好ましい。

【0153】主たる酸成分がテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体もしくはナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体であるポリエステルとは、全酸成分に対してテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体とナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体を合計して70モル%以上含有するポリエステルであることが好ましく、より好ましくは80モル%以上含有するポリエステルであり、さらに好ましくは90モル%以上含有するポリエステルである。

【0154】主たるグリコール成分がアルキレングリコールであるポリエステルとは、全グリコール成分に対してアルキレングリコールを合計して70モル%以上含有するポリエステルであることが好ましく、より好ましくは80モル%以上含有するポリエステルであり、さらに好ましくは90モル%以上含有するポリエステルである。ここで言うアルキレングリコールは、分子鎖中に置換基や脂環構造を含んでいても良い。

【0155】本発明で用いられるナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体としては、1,3-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタ

レンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体が好ましい。

【0156】本発明で用いられるアルキレングリコールとしては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、2,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサンジオール、1,3-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサジメタノール、1,3-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジエタノール、1,10-デカメチレングリコール、1,12-ドデカンジオール等があげられる。これらは同時に2種以上を使用しても良い。

【0157】本発明のポリエステルとしてはポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリ(1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート)、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリプロピレンナフタレートおよびこれらの共重合体が好ましく、これらのうちポリエチレンテレフタレートおよびこの共重合体が特に好ましい。

【0158】また、本発明におけるポリエステルの固有粘度は0.4~1.2dl/gであることが好ましく、0.4dl/g未満ではポリエステル混繊糸とした時の強度に欠ける。逆に1.2dl/gを超えるポリマーを作製するには固相重合に長時間を有するためコストアップとなり好ましくない。より好ましくは、0.4~0.8dl/g、さらに好ましくは0.4~0.7dl/gである。

【0159】本発明のポリエステル混繊糸のすくなくとも一部を構成するポリエステル繊維は常法の溶融紡糸法により製造することが可能であり、紡糸・延伸を2ステップで行う方法及び1ステップで行う方法が採用できる。さらに、上記混繊糸は少なくとも2種以上の染色性の異なる繊維から構成されているものや、繊維や糸断面などが異なる繊維から構成されている混繊糸を含み、さらには異収縮混繊糸であることが好ましく、自己伸長混繊糸であることがより好ましい。それらの製造方法は従来より公知の繊維製造方法がすべて適用できるものである。

【0160】

【実施例】以下、本発明の構成と効果を実施例に基づいて説明するが、本発明は、もとよりこれらの実施例に限定されるものではない。

【0161】以下、本発明で用いた評価方法を以下に示す。

〔評価方法〕

1) 固有粘度(IV)

ポリエステルをフェノール/1,1,2,2-テトラクロロエタンの6/4(重量比)混合溶媒を使用して溶解し、温度30℃にて測定した。

【0162】2) 熱安定性パラメータ(TS)

溶融重合したIVが約0.65dl/g(溶融試験前; [IV]<sub>i</sub>)のPETレジッチップ1gをガラス試験管に入れ130℃で12時間真空乾燥した後、窒素雰囲気下で300℃にて2時間溶融状態に維持した後のIV(溶融試験後; IV)<sub>f2</sub>から、下記計算式を用いて求めた。式は、既報(上山ら:日本ゴム協会誌第63巻第8号497頁1990年)から引用した。

$$TS = 0.245 \{ [IV]_{f2}^{-1.47} - [IV]_i^{-1.47} \}.$$

【0163】3) 熱酸化安定性パラメータ(TOS)

溶融重合したIVが約0.65dl/gのPETレジッチップを冷凍粉碎後130℃で12時間真空乾燥したものの0.3gをガラス試験管に入れ70℃で12時間真空乾燥した後、シリカゲルで乾燥した空気下で230℃、15分間加熱した後のIVから、上記したTSと同じ下記計算式を用いて求めた。ただし、[IV]<sub>i</sub>および[IV]<sub>f1</sub>はそれぞれ加熱試験前と加熱試験後のIV(dl/g)を指す。

$$TOS = 0.245 \{ [IV]_{f1}^{-1.47} - [IV]_i^{-1.47} \}.$$

【0164】4) 耐加水分解性パラメータ(HS)

溶融重合して得られた固有粘度が約0.65dl/g(試験前; [IV]<sub>i</sub>)のPETレジッチップを常法により冷凍粉碎し、その1gを純粋100mlと共にビーカーに入れ、密閉系にして130℃に加熱、加圧した条件下に6時間攪拌した。試験後のPETについてIVを測定し([IV]<sub>f2</sub>)、以下の式により耐加水分解性パラメータ(HS)を求めた。

$$HS = 0.245 \{ [IV]_{f2}^{-1.47} - [IV]_i^{-1.47} \}.$$

【0165】5) カラーデルタb値パラメータ(Δb)

溶融重合して得られたIVが約0.65dl/gのPETレジッチップを用い、色差計(東京電色(株)製)を使用して、ハンターのb値として測定し、三酸化アンチモンをPETの酸成分に対してアンチモン原子として0.05mol%使用して重合したPETのb値を引いて求めた。

【0166】6) 溶液ヘーズ値(Haze)

溶融重合したIVが約0.65dl/gのPETレジッチップをp-クロロフェノール/1,1,2,2-テトラクロロエタンの3/1混合溶媒(重量比)に溶解して8g/100mlの溶液とし、日本電色工業株式会社濁度計NDH2000を用いて室温で測定した。測定方法はJIS規格JIS-K7105に依り、セル長1cm



のセルを用いて、溶液の拡散透過光 (DF) と全光線透過光 (TT) を測定し、計算式

$$\text{Haze} (\%) = (\text{DF} / \text{TT}) \times 100$$

より Haze (%) を求めた。

【0167】7) 紡糸時、延伸時および混繊時の操作性評価、

紡糸時の操作性は8ノズル14日間の糸切れ件数、延伸時の操作性は連続操業の間に糸切れ下錘数から評価した。

○: 長期連続生産可能

△: 連続生産可能

×: 生産不可

【0168】8) 繊維の破断強度、破断伸度

オリエンテック社製テンシロンを用いて、測定試料長20cm、クロスヘッドスピード200mm/分にて、破断強度、破断伸度を求め、繰返し5回測定した値の平均値で評価した。

【0169】9) 乾熱160℃における収縮率 (SHD)

まず試料に1/33 (グラム/デンテックス) の荷重を掛け、その長さL0 (mm) を測定する。次いで上記荷重を取り除き、試料を乾燥機に入れて乾熱160℃で30分間乾燥する。その後冷却し、再度1/33 (グラム/デンテックス) の荷重を掛けてその長さL1 (mm) を測定する。上記L1、L2を次式に代入し、乾熱収縮率 (SHD) を算出する。尚、測定は5回行い、その平均値をもって乾熱収縮率とする。

$$\text{SHD} (\%) = (L0 - L1) / L0 \times 100$$

【0170】(実施例1) 攪拌機付きの電熱線ヒーター式2リッターステンレス製オートクレーブを使用し、高純度テレフタル酸とエチレングリコールから常法に従って製造したビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートおよびオリゴマーの混合物に対し、重縮合触媒としてアルミニウムアセチルアセトネートの2.5g/lのエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.015mol%とフェニルホスホン酸ジメチルの10g/lのエチレングリコール溶液を酸成分に対してフェニルホスホン酸ジメチルとして0.03mol%、および酢酸リチウム二水和物50g/lのエチレングリコール溶液を酸成分に対してリチウム原子として0.025mol%加えて、窒素雰囲気下常圧にて245℃で10分間攪拌した。次いで50分間を要して275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて13.3Pa (0.1 Torr) としてさらに275℃、13.3Paで重縮合反応を行った。

【0171】ポリエチレンテレフタレートのIVが0.65dl/gに到達するまでに要した重合時間 (AP) は80分であり、重縮合触媒は実用的な重合活性を有するものであった。

【0172】また、上記の重縮合にて得られたIVが

0.65dl/gのポリエチレンテレフタレートを常法に従ってチップ化した。このPETレジンチップを用いて溶融試験を行い熱安定性パラメータ (TS) を求めた。TSは0.18であり、熱安定性は良好であった。

【0173】前記チップ化したPETレジンを常法に従って粉砕し、粉末を使用して加熱試を行い熱酸化安定性パラメータ (TOS) を求めた。TOSは0.07であり、本発明の重縮合触媒を使用して得られたPETは熱酸化安定性にも優れたものであった。

【0174】また、前記チップ化したPETレジンを用いてカラーb値を求めた。カラーb値は4.1であった。同様に前記チップ化したPETレジンを用いて溶液ヘーズ値 (Haze) を求めた。Hazeは0.1であった。

【0175】溶融重合で得られたPETレジンチップを乾燥後、溶融押出機に供給し、孔径0.24mmφのオリフィスを18個有する紡糸口金から288℃で吐出させ、常法に従って冷却、オイリング後、3000m/分で引き取った。その高配向未延伸糸を鞘糸として引き続き、予熱ローラー80℃、セット温度150℃で1.65倍に延伸して30デンテックス、18フィラメントのポリエステル延伸糸を得た。鞘糸の乾熱収縮率は6%であった。一方芯糸として予熱ローラー80℃、ヒートセットしないで1.65倍に延伸して30デンテックス、18フィラメントのポリエステル延伸糸を得た。芯糸の乾熱収縮率は20%であった。それぞれの糸を引き揃え500m/minでインタレース混繊を行い、60デンテックス36フィラメントのポリエステル混繊糸を得た。紡糸および延伸での操作性は非常に良好であり、混繊操作性も良好であった。得られた糸の力学特性も衣料用途に使用するには何ら問題のないものであった。

【0176】(実施例2) 重縮合触媒としてアルミニウムアセチルアセトネートの2.5g/lのエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.015mol%および酢酸コバルト(II)四水和物50g/lのエチレングリコール溶液を酸成分に対してコバルト原子として0.005mol%加えて重縮合反応を行い得られたPETレジンチップを乾燥後、溶融押出機に供給し、孔径0.18mmφのオリフィスを18個有する紡糸口金から290℃で吐出させ、常法に従って冷却、オイリング後、3000m/分で引き取った。その高配向未延伸糸を鞘糸として引き続き、予熱ローラー80℃、ヒートセットしないで1.55倍に延伸して20デンテックス、18フィラメントのポリエステル延伸糸を得た。該ポリエステル延伸糸を190℃の非接触ヒーターにリテンションタイム0.06秒でオーバーフィード率50%で通過させ、巻き取り直前に実施例1の芯糸と引き揃えインタレース混繊加工により、60デンテックス36フィラメントのポリエステル混繊糸を得た。なお弛緩熱処理した鞘糸の熱収縮率は

ー4%であり、自己伸長性を示した。紡糸および延伸での操作性は非常に良好であり、混織操作性も良好であった。得られた糸の力学特性も衣料用途に使用するには何ら問題のないものであった。

【0177】(実施例3) 重縮合触媒としてアルミニウムアセチルアセトネートの2.5g/lのエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.01mol%および酢酸リチウム二水和物50g/lのエチレングリコール溶液を酸成分に対してリチウム原子として0.1mol%加えて重縮合反応を行い得られたPETレジンチップを乾燥後、溶融押出機に供給し、従来公知の方法に従って84デシテックス24フィラメントの異形度3の三葉断面繊維と55デシテックス48フィラメントの中空率20%の中空繊維をそれぞれ三葉断面繊維と中空断面繊維のオーバーフィード率比が30%と5%とする異供給空気混織により、ループ混織糸を得た。紡糸および延伸での操作性は非常に良好であり、混織操作性も良好であった。得られた糸の力学特性も衣料用途に使用するには何ら問題のないものであった。

【0178】(比較例1) 触媒として、三酸化アンチモンを、添加量がPET中の酸成分に対してアンチモン原子として0.05mol%になるように使用した以外は実施例1と同様の操作を行った。APは65分、TSは0.22、TOSは0.01であり、これらの物性については優れたものであった。また、得られたポリエステルを実施例1と同様に溶融紡糸した際の糸切れおよび延伸時の糸切れ率は実施例1に比べて劣るものであった。

【0179】また、比較例1のチップ化したPETレジンを用いてカラーb値を求めた。カラーb値は1.1であった。実施例1～3のカラーb値に対し $\Delta b < 4.0$ であった。

【0180】

【表1】

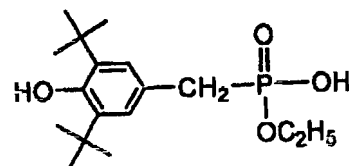
試料	触媒	添加量 (mol%)	AP*	TS	TOS	HS	b	Haze	延伸操作性	混織操作性	糸切れ
実施例1	7A3-2A7555711-1-1	0.015	80	0.18	0.07	0.07	4.1	0.1	○	○	○
実施例2	7A3-2A7555711-1-2	0.03	127	0.46	0.04	0.12	-0.5	0.4	△	○	○
実施例3	7A3-2A7555711-1-3	0.015	59	0.21	0.17	0.13	5.5	3.6	△	○	○
比較例1	7A3-2A7555711-1-4	0.005	65	0.22	0.01	0.05	1.1	0.4	×	×	×

※: \*V=0.65dl/gのPETを重合するのに要した重合時間。

【0181】また、重合触媒として下記のリン化合物A、B及び下記方法により得られたリン化合物のアルミニウム塩を使用しても上記実施例と同様の効果が得られた。リン化合物Aの構造式は下記式のとおり。

【0182】

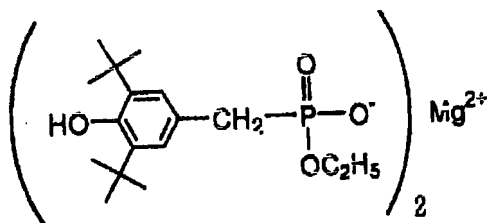
【化65】



【0183】リン化合物Aの構造式は下記式のとおり。

【0184】

【化66】



【0185】(リン化合物のアルミニウム塩の合成例)  
0-ethyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonateのアルミニウム塩(アルミ塩A)の合成

【0186】1. Sodium(0-ethyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate)の合成  
50%水酸化ナトリウム水溶液6.5g(84mmol)とメタノール6.1mlの混合溶液中にdiethyl(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)phosphonate 5g(14mmol)のメタノール溶液6.1mlを加え、窒素雰囲気下24時間加熱還流を行った。反応後、反応混合物を冷却しながら濃塩酸7.33g(70mmol)を加え、析出物をろ取、イソプロパノールで洗浄後、ろ液を減圧留去した。得られた残渣を熱イソプロパノールに溶解させ、不溶分をろ取し、イソプロパノールを減圧留去後、残渣を熱ヘプタンで洗浄、乾燥してSodium(0-ethyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate)を3.4g(69%)得た。

形状：白色粉体

融点：294-302°C(分解)

<sup>1</sup>H-NMR(DMSO, δ): 1.078(3H, t, J=7Hz), 1.354(18H, s), 2.711(2H, d), 3.724(2H, m, J=7Hz), 6.626(1H, s), 6.9665(2H, s)

元素分析(カッコ内は理論値): Na 6.36%(6.56%), P 9.18%(8.84%)

【0187】2.0-ethyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonateのアルミニウム塩(アルミ塩A)の合成

室温で攪拌下のSodium(0-ethyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate) 1g(2.8mmol)の水溶液7.5mlに硝酸アルミニウム9水和物 364mg(0.97mmol)の水溶液5mlを滴下した。3時間攪拌後、析出物をろ取、水洗、乾燥して0-ethyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonateのアルミニウム塩を860mg得た。

形状：白色粉体

融点：183-192°C

【0188】

【発明の効果】本発明によると熱安定性に優れるとともに環境面からの安全性にも優れたポリエステル混織糸を供給することを可能にした。

フロントページの続き

(72)発明者 形舞 祥一

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 4J029 AA01 AA02 AA03 AB04 AC01  
AC02 AE02 BA02 BA03 BA04  
BA05 BA07 BA08 BA09 BA10  
BB05A BB09A BB10A BC05A  
BC06A BD03A BD04A BF09  
BF18 CA02 CA03 CA04 CA05  
CA06 CA09 CB04A CB05A  
CB06A CC03A CC05A CC06A  
CD03 CF14 CF15 EA02 EA03  
EB05A EG02 EG03 EG05  
EG07 EG09 HA01 HB01 JB191  
JC541 JC551 JC561 JC571  
JF221 JF451  
4L035 BB33 BB59 BB89 BB91 CC11  
DD15 EE02 GG02  
4L036 MA05 MA33 MA39 MA40 PA01  
PA03 PA33 PA46 RA03 UA08  
UA26

JP8209475

**Title:**  
**POLYESTER-BASED COMBINED FILAMENT YARN OF DIFFERENT SHRINKAGE**

**Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain an inexpensive polyester-based combined filament yarn of different shrinkages, good in yarn manufacturing properties and capable of providing a woven or a knitted fabric excellent in fullness, soft touch feeling, drapeability, body and stiff touch feeling and further color tone when woven and knitted. **CONSTITUTION:** This polyester-based combined filament yarn comprises at least two fiber groups having different shrinkage factors in boiling water and having  $\geq 10\%$  difference in shrinkage factor in boiling water between a highly shrinkable fiber group and a low shrinkable fiber group and further 15-40% shrinkage factor of the whole yarn in boiling water. The low shrinkable fiber group constituting the combined filament yarn of the different shrinkages comprises a polyester containing polyethylene terephthalate as a main constituent component and the highly shrinkable fiber group comprises a polyester containing a copolyester, prepared by copolymerizing ethylene terephthalate with 0.5-15mol% phthalic acid component and having  $\geq 0.5$  intrinsic viscosity and  $\leq 8$  polymer color tone (b value) as a main constituent component.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

48

特開平8-209475

(43) 公開日 平成8年(1996)8月13日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	弁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 2 G 1/18				
D 0 1 F 6/62	3 0 2 H			
	3 0 3 K			
6/84	3 0 1 D			

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-28726

(22) 出願日 平成7年(1995)1月24日

(71) 出願人 000228073

日本エステル株式会社

愛知県岡崎市日名北町4番地1

(72) 発明者 今村 高之

愛知県岡崎市舩越町字上川成1

(72) 発明者 細井 文平

愛知県岡崎市在家町字西五反田24

(72) 発明者 市橋 瑛司

愛知県岡崎市戸崎新町6-38

(54) 【発明の名称】 ポリエステル系異収縮混繊維

(57) 【要約】

【目的】 製糸性が良好であり、製編織すれば、ふくらみ、ソフト感、ドレープ性、ハリ、コシ感に優れ、かつ色調の優れた織編物を得ることができるポリエステル系異収縮混繊維を安価に提供する。

【構成】 沸水収縮率の異なる少なくとも二種の繊維群からなり、高収縮性繊維群と低収縮性繊維群との沸水収縮率の差が10%以上であり、かつ、糸全体の沸水収縮率が15~40%である異収縮混繊維である。異収縮混繊維を構成する低収縮性繊維群はポリエチレンテレフタレートの主たる構成成分とするポリエステルからなり、高収縮性繊維群はポリエチレンテレフタレートにフタル酸成分を0.5~15モル%共重合した、極限粘度が0.5以上で、かつ、ポリマー色調 (b 値) が8以下であるコポリエステルを主たる構成成分とするポリエステルからなる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 沸水収縮率の異なる少なくとも二種の繊維群からなり、高収縮性繊維群と低収縮性繊維群との沸水収縮率の差が10%以上であり、かつ、糸全体の沸水収縮率が15~40%である異収縮混織糸において、異収縮混織糸を構成する低収縮性繊維群はポリエチレンテレフタレートの主たる構成成分とするポリエステルからなり、高収縮性繊維群はポリエチレンテレフタレートにフタル酸成分を0.5~15モル%共重合した、極限粘度が0.5以上で、かつ、ポリマー色調（b値）が8以下であるコポリ

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高収縮性繊維群としてポリエチレンテレフタレート（PET）にフタル酸成分（PA成分）を共重合したコポリエステルを主たる構成成分とする繊維群を使用したシルキー織編物用に好適なポリエステル系異収縮混織糸に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】沸水収縮率の異なる二種以上の繊維群を混織した異収縮混織糸を製編織すれば、ソフト感とドレープ性に富んだ織編物が得られることはよく知られている。このような異収縮混織糸の製造方法としては、沸水収縮率の異なる延伸糸を混織する方法、同じ物性の未延伸糸を熱処理条件を変えて延伸し混織する方法、異なる物性の未延伸糸を同じ条件で延伸し混織する方法等がある。

【0003】しかしながら、これらの方法で得られる異収縮混織糸は、織編物にする途中の工程である糊付け、精練、乾燥等の工程における熱履歴で沸水収縮率の差が小さくなり、このため、織編物にした場合の風合が沸水収縮率の差から期待したものより乏しくなる。また、最近ではよりソフトな風合を有し、また、仕立て映えのする織編物が要求されているが、これに対応できるような沸水収縮率差の大きい異収縮混織糸が要望されている。

【0004】これらの要望に応えるために、低収縮性繊維群としてPETを主たる構成成分とする繊維群を用い、高収縮性繊維群としてPETにイソフタル酸（IPA）等を共重合したコポリエステルを主たる構成成分とする繊維群や、2,2-ビス〔4-（β-ヒドロキシエトキシ）フェニル〕プロパン（BA-EO）を特定量共重合したコポリエステルを主たる構成成分とする繊維群、あるいはBA-EOとIPAを特定量共重合したコポリエステルを主たる構成成分とするポリエステルからなる繊維群を用いた混織糸等が数多く提案されている（特公昭60-35450号公報、特公昭61-13009号公報、特開平2-19528号公報、特開平2-19539号公報等）。

【0005】しかしながら、IPA等を共重合したコポリエステルを用いた場合、十分な風合を有する織編物を

得ることができず、また、BA-EOを共重合したコポリエステルを用いた場合でも、ある程度風合を満足させることはできるものの、高価な原料を用いざるを得ず、経済的に好ましくないという問題がある。

【0006】一方、高収縮性繊維群としてフタル酸を共重合したコポリエステルを主たる構成成分とする繊維群を用いる方法も検討されている（特開昭55-57013号公報）。

【0007】しかしながら、これまでフタル酸をPETに共重合しようとする場合、金属触媒を用いて280℃程度の高温で重合する必要があるため、熱分解が著しくてポリマーが着色し、実用に供せるものではなかった。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の問題を解決し、製糸性が良好であり、製編織すれば、ふくらみ、ソフト感、ドレープ性、ハリ、コシ感に優れ、かつ色調の優れた織編物を得ることができるポリエステル系異収縮混織糸を安価に提供することを技術的な課題とするものである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は、沸水収縮率の異なる少なくとも二種の繊維群からなり、高収縮性繊維群と低収縮性繊維群との沸水収縮率の差が10%以上であり、かつ、糸全体の沸水収縮率が15~40%である異収縮混織糸において、異収縮混織糸を構成する低収縮性繊維群はPETを主たる構成成分とするポリエステルからなり、高収縮性繊維群はPETにPA成分を0.5~15モル%共重合した、極限粘度が0.5以上で、かつ、b値が8以下であるコポリエステルを主たる構成成分とするポリエステルからなることを特徴とするポリエステル系異収縮混織糸を要旨とするものである。

【0010】以下、本発明について詳細に説明する。

【0011】本発明のポリエステル系異収縮混織糸は、沸水収縮率の異なる少なくとも二種の繊維群で構成されているが、製編織して得られる布帛に、ふくらみ、ソフト感、ドレープ性、ハリ、コシ感等の優れた風合を付与するためには、異収縮混織糸の熱収縮特性が特定の範囲内にある必要がある。すなわち、本発明の目的とする風合を布帛に付与するためには、高収縮性繊維群と低収縮性繊維群との沸水収縮率の差が10%以上であることが好ましく、この差が10%未満では、目的とするソフト感等の風合を満足させることができない。

【0012】また、糸全体の沸水収縮率は15~40%であることが好ましい。糸全体の沸水収縮率が15%未満では、織編物にしても十分なふくらみ、ハリ、コシ感が得られず、一方、40%を超えて大きくなると、織編物の表面で低収縮性繊維群が折れ曲がり、均斉な表面外観が得られ難くなるばかりか、混織糸の熱安定性が悪く、沸水

収縮率をはじめとする糸質が経時変化したり、織編物の風合が硬くなるなどの問題を生じる場合がある。

【0013】本発明における異収縮混織糸の高収縮性繊維群は、PETにPA成分を共重合したコポリエステルを主たる構成成分とするポリエステルで形成する必要があり、コポリエステルにおけるPA成分の共重合割合としては0.5～15モル％、極限粘度 $[\eta]$ は0.5以上、b値は8以下であることが好ましい。

【0014】PA成分の共重合割合が0.5モル％未満では、沸水収縮特性は満足するが、織編物にするまでの加工工程で収縮能が失われ、風合に乏しい織編物しか得られない場合がある。一方、PA成分の共重合割合が15モル％を超えると結晶性が乏しくなり、通常の乾燥条件ではチップが融着したり、紡糸、延伸後の混織糸の熱収縮特性に経時変化が起きて、満足される風合を有する織編物が得られない場合がある。

【0015】また、前記コポリエステルの $[\eta]$ が0.5未満になると、紡糸時の操作性が悪くなる場合がある。さらに、b値が8を超えると、織編物とした場合に黄色が強くなり、実用に供し得なくなる場合があるので、b値は8以下が必要であり、その下限は0程度である。

【0016】次に、低収縮性繊維群は、繊維物性やコストの面からポリエチレンテレフタレートの主たる構成成分とするポリエステルからなることが好ましい。

【0017】本発明の異収縮混織糸を構成する高、低両収縮性繊維群の単糸断面形状は特に限定されるものではなく、円形、三角形、扁平、六角形等から用途に合わせて適宜選択すればよい。また、単糸繊度としては、高収縮性繊維群は0.5～10デニール、低収縮性繊維群は5デニール以下が好適であり、高収縮性繊維群と低収縮性繊維群との重量比は、1:1～1:5の範囲が織編物の風合の面から好ましく、それぞれのフィラメント数は、これらの範囲内であれば任意に選定することができる。

【0018】次に、本発明の異収縮混織糸の製法例について説明する。

【0019】まず、前記の特性を満足するPA成分を共重合したコポリエステルの製法例について説明する。テレフタル酸(TPA)又はそのエステル形成性誘導体とエチレングリコール(EG)とをエステル化反応又はエステル交換反応させて得たモノマー又はオリゴマーを重縮合反応缶に移送し、これにPA成分を所定量添加し、次いで、重縮合触媒(通常の金属化合物及び/又は有機スルホン酸化合物が好ましい)を所定量添加して250～280℃の重合温度で、1.3hPa以下の減圧度で $[\eta]$ が0.5以上のコポリエステルが得られるまで重縮合反応を行う。なお、上記で使用するPA成分としては、コストの点から無水フタル酸が好ましい。

【0020】上記のコポリエステルには、他の成分、例えば、ナフタレンジカルボン酸、イソフタル酸、シュウ酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジ

カルボン酸、ε-カプロラクトン、p-ヒドロキシ安息香酸、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールS等が、本発明の異収縮混織糸の収縮特性を損なわない範囲で共重合されていてもよく、安定剤その他の添加剤を含有していてもよい。

【0021】本発明の異収縮混織糸は、通常の同一の口金の異なる吐出孔から上記のコポリエステルとPETとを吐出して巻き取る共紡糸法、延伸混織法、リワインド混織法、加工時混織法等により製造できるが、繊維群を構成する二種類の未延伸糸群を同一又は異なる条件下で熱処理しながら同時延伸、混織して巻き取る方法、又は同種の未延伸糸を異なる条件下で熱処理しながら同時延伸、混織して巻き取る方法が、生産性や作業性の面から好ましい。

【0022】また、製織、製編工程での工程通過性を向上させるために、本発明の異収縮混織糸の性能を損なわない範囲で、流体交絡処理を施すことが好ましい。具体的方法としては、PETとコポリエステルとを別々に紡糸して巻き取り、未延伸糸を得、これら二種類の未延伸糸を加熱ローラで加熱しながら、所定の倍率に延伸し、続いてPET糸とコポリエステル糸とを異なる温度の熱板に接触させて延伸、熱処理した後、流体交絡処理装置で交絡を付与し、巻き取ることにより、本発明の異収縮混織糸を得ることができる。この場合、延伸時に、熱板の温度を高収縮性繊維側を低く、低収縮性繊維側を高くすることにより、沸水収縮率差の大きい異収縮混織糸とすることができる。

【0023】

【実施例】次に、本発明を実施例により具体的に説明する。なお、本発明における特性値の測定法は、次のようにして行った。

【0024】(1) 極限粘度 $[\eta]$

フェノールと四塩化エタンとの等重量混合液を溶媒とし、温度20℃で測定した。

(2) ポリマー色調(b値)

日本電色社製Σ80型色差計を用いて測定した。b値は黄青系の色相(+側は黄色味、-側は青味)で、極端に小さくならない限り小さい方がよい。

(3) 沸水収縮率(100W)

異収縮混織糸に100mg/dの荷重をかけて試料長(L<sub>0</sub>)を測定した後、試料を無荷重の状態です30分間沸水処理し、再び100mg/dの荷重をかけて試料長(L<sub>1</sub>)を測定し、次式で算出する。

$$100W(\%) = [(L_0 - L_1) / L_0] \times 100$$

(4) 沸水収縮率差(DW)

異収縮混織糸を高収縮性繊維群と低収縮性繊維群とに分けた後、それぞれを前記の沸水収縮率の測定法に従って、それぞれの沸水収縮率W<sub>1</sub>、W<sub>2</sub>を求め、次式で算出

する。

$$DW(\%) = W_1 - W_2$$

#### (5) 風合

ふくらみ、ソフト感、ドレープ性、ハリ、コシについて、官能評価により8段階で判定した。これらが最もよい場合を8級とし、最も悪い場合を1級として評価した。(全てが5級以上のものを合格とした。)

#### (6) パーンの経時変化

異収縮混繊維糸を巻き取ったパーンを40℃の恒温室で2カ月間保管し、パーン表面にループ、スナール、単糸の切断の発生がないものを◎、1～5個発生したものを○、6～10個発生したものを△、11個以上発生したものを×と評価した。

#### 【0025】実施例1

ビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレート及びその低重合体(BHET)の存在するエステル化反応缶にTPAとEGのスラリーを連続的に供給し、温度255℃、圧力0.05kg/cm<sup>2</sup>G、滞留時間7時間で反応させ、反応率95%のBHETを連続的に得た。このBHETを280℃の重縮合反応缶に移送し、これに重縮合触媒として酸成分1モルに対し三酸化アンチモンを2×10<sup>-4</sup>モル添加し、反応器内の圧力を徐々に減じて60分後に1.3hPa以下にした。この条件下で攪拌しながら重縮合反応を3時間行った後、常法によりチップ化することにより、 $[\eta]$  0.76のPETチップを得た。得られたPETのチップをタンブラー型乾燥機に仕込み、減圧下80℃で2時間予備乾燥した後、130℃に昇温し、8時間乾燥した。

【0026】次に、上記と同様な方法で得られたBHETを260℃の重縮合反応缶に移送し、これに無水フタル酸を無水フタル酸とTPAのモル比が7/93となるように添加し、重縮合触媒として酸成分1モルに対し三酸化アンチモンを2×10<sup>-4</sup>モル、5-スルホサリチル酸を1×10<sup>-4</sup>モル添加し、反応器内の温度を30分で265℃に昇温し、反応器内の圧力を徐々に減じて60分後に1.3hPa以下にした。この条件下で攪拌しながら重縮合反応を3時間行った後、常法によりチップ化することにより、 $[\eta]$  0.65、b値5のコポリエステルチップを得た。得られたコポリエステルのチップをタンブラー型乾燥機に仕込み、減圧下80℃で2時間予備乾燥した後、130℃に昇温し、8時間乾燥した。(この際、チップ同士の融着と乾燥機壁への融着は見られなかった。)

上記で得られたPETとコポリエステルとを別々に紡糸温度290℃、紡糸速度1400m/minで紡糸して巻き取り、円形断面の未延伸糸を得た。これら2種類の未延伸糸を延伸速度700m/minで加熱ローラ温度を80℃、熱板温度をPET未延伸糸用170℃、コポリエステル未延伸糸用110℃とした条件で3.1倍に延伸、熱処理した後、合糸して流体交絡処理装置で交絡度70個/mの交絡を付与し、巻き取った。得られた混繊維糸は、80d/48f(高収縮性繊維群:30d/12f、低収縮性繊維群:50d/36f) 50

で、伸度25%、沸水収縮率30%、沸水収縮率差23%であった。

【0027】この糸を40℃の高温場所に2カ月間保管したが、パーン表面にループなどの発生はなかった。さらに、この糸を300T/mで加撚し、糊付け(30℃)、乾燥(85℃)、整経した後、製織し、次いで97℃の熱水でリラックス精練、170℃で仕上げ熱固定し、ツイル織物を得た。高収縮性繊維群の特性と異収縮混繊維糸の収縮特性を表1に、織物等の評価結果を表2に示す。得られたツイル織物は、ふくらみ、ソフト感、ドレープ性、ハリ、コシ感が全て良好で、優れた風合を有していた。また、黄色に着色することもなく色調も良好であった。

#### 【0028】実施例2～8

無水フタル酸の共重合割合、 $[\eta]$ 、b値及び延伸時の熱板温度を変えて異収縮混繊維糸の沸水収縮率、沸水収縮率差を変える以外は、実施例1と同様に実施した。高収縮性繊維群の特性と異収縮混繊維糸の収縮特性を表1に、織物等の評価結果を表2に示す。得られた異収縮混繊維糸を捲いたパーン表面にループなどが発生することはなかった。また、得られたツイル織物は、ふくらみ、ソフト感、ドレープ性、ハリ、コシ感が全て良好で、優れた風合のある織物であった。

#### 【0029】比較例1

高収縮性繊維群を構成するポリマーとして無水フタル酸を共重合したコポリエステルに代えて前記のPETを用いる以外は、実施例1と同様に実施した。

【0030】高収縮性繊維群の特性と異収縮混繊維糸の収縮特性を表1に、織物等の評価結果を表2に示す。得られた異収縮混繊維糸は、本発明の沸水収縮特性を満足していたが、織物にするまでの加工工程で収縮性能が失われ、風合が乏しい織物しか得られなかった。

#### 【0031】参考例1

実施例1において、無水フタル酸の代わりにBA-EOを共重合する以外は、実施例1と同様に実施した。高収縮性繊維群の特性と異収縮混繊維糸の収縮特性を表1に、織物等の評価結果を表2に示す。得られたツイル織物は、ふくらみ、ソフト感、ドレープ性、ハリ、コシ感が良好であったが、得られた異収縮混繊維糸を捲いたパーン表面にループなどが少し発生した。

#### 【0032】

【表1】



(5)

特開平8-209475

7

8

		無水 7 加酸 共重合割合 (モル%)	[ $\eta$ ]	b 値	収縮特性 (%)	
					100W	DW
実 施 例	1	7	0.65	5	30	23
	2	1	0.69	4	22	17
	3	14	0.64	6	36	24
	4	7	0.52	4	31	24
	5	7	0.85	5	31	24
	6	7	0.63	7	36	34
	7	7	0.64	5	15	10
	8	7	0.64	5	39	22
比較例 1		0	0.76	2	31	24
参考例 1		7 (BA-ED)	0.53	7	30	25

\* [0033]

【表2】

10

\*

		チップ の融着	ホソの 経時 変化	織物風合 (級)					合否 判定
				ふくらみ	ソフト感	ドレープ性	ハリ	コシ	
実 施 例	1	無	◎	8	8	8	7	7	合
	2	無	◎	8	8	7	7	7	合
	3	無	◎	8	7	7	7	6	合
	4	無	◎	7	7	7	6	6	合
	5	無	◎	8	7	7	7	6	合
	6	無	◎	6	6	7	6	7	合
	7	無	◎	6	7	7	7	6	合
	8	無	◎	7	7	7	7	6	合
比較例 1		無	◎	2	3	3	6	5	否
参考例 1		有	△	7	7	8	7	7	否

【0034】

【発明の効果】本発明によれば、製糸性が良好であり、  
製編織すれば、ふくらみ、ソフト感、ドレープ性、ハ

り、コシ感に優れ、かつ色調の良好な織編物となるポリ  
エステル系異収縮混織糸を安価に提供することが可能と  
なる。

JP10158947

**Title:**  
**EXTRA FINE BLENDED YARN HAVING LATENT BULKINESS**

**Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide extra fine blended yarns having latent bulkiness for fabrics having soft and extra fine feelings as being different in shapes of filament cross sections among monofilaments by splitting, no slipping off of naps caused by abrasion and no color change by blending lower contracting polyester conjugate filaments in a sheath part with higher contracting filaments in a core part. **SOLUTION:** The extra fine blended yarns having latent bulkiness consist of lower shrinking filaments and higher shrinking filaments. (1) The lower shrinking filament is a conjugate fiber consisting of a polyester component sparingly soluble in alkali (a first component) and consisting of at least 85 mole % of ethylene terephthalate in the total repeating units and a polymer component easily soluble in alkali (a second component). The conjugate filaments consist of (the first component):(the second component) as (70:30)-(95:5) in weight ratio. The shapes of cross sections of the filaments have an almost multi-ply laminated structures of the first component and the second component. The multi-ply laminated structures are different in the filament cross section among filaments. The monofilament denser of the conjugate filament is 0.1-1.5 and (2) the higher shrinking filament has 40-100% shrinkage grading in boiling water.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

49

特開平10-158947

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月16日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
D 0 2 G 3/04		D 0 2 G 3/04	
D 0 1 F 8/14		D 0 1 F 8/14	B
D 0 2 G 1/18		D 0 2 G 1/18	
D 0 6 M 11/38		D 0 1 F 6/62	3 0 3 K
// D 0 1 F 6/62	3 0 3		3 0 3 E
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平8-311710

(22) 出願日 平成8年(1996)11月22日

(71) 出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72) 発明者 吉川 覚

愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会社  
社松山事業所内

(74) 代理人 弁理士 大島 正孝

(54) 【発明の名称】 潜在嵩高性極細混織糸

(57) 【要約】

【課題】 分割することにより繊維断面形状が単繊維間でそれぞれ異なりソフトな極細感を有し、磨耗による毛羽脱落や変色がない鞘部ポリエステル複合低収縮糸と芯部高収縮糸を混織した繊維物用潜在嵩高性極細混織糸を提供すること。

【解決手段】 低収縮糸および高収縮糸からなる混織糸であって、(1) 該低収縮糸は、全繰返し単位中の少なくとも85モル%がエチレンテレフタレートよりなるアルカリ難溶解性ポリエステル成分(第1成分)およびアルカリ易溶解性ポリマー成分(第2成分)よりなる複合繊維の集合体であり、該複合繊維は、第1成分:第2成分が重量で70:30~95:5の範囲よりなり、繊維断面形状が第1成分および第2成分の略多層貼り合せ状構造であり、その略多層貼り合せ状構造が、繊維断面において繊維間で異なっており、該複合繊維の単糸繊度が0.8~3.0デニールであり、かつ第2成分を溶解除去した後の実質的に第1成分からなる単糸繊度が0.1~1.5デニールであり、かつ(2) 該高収縮糸は、沸水収縮率が40~100%の範囲である、ことを特徴とす

る潜在嵩高性極細繊維。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 低収縮糸および高収縮糸からなる混織糸であって、(1)該低収縮糸は、全繰返し単位中の少なくとも85モル%がエチレンテレフタレートよりなるアルカリ難溶解性ポリエステル成分(第1成分)およびアルカリ易溶解性ポリマー成分(第2成分)よりなる複合繊維の集合体であり、該複合繊維は、第1成分:第2成分が重量で70:30~95:5の範囲よりなり、繊維断面形状が第1成分および第2成分の略多層貼り合せ状構造であり、その略多層貼り合せ状構造が、繊維断面において繊維間で異なっており、該複合繊維の単糸繊度が0.8~3.0デニールであり、かつ第2成分を溶解除去した後の実質的に第1成分からなる単糸繊度が0.1~1.5デニールであり、かつ(2)該高収縮糸は、沸水収縮率が40~100%の範囲である、ことを特徴とする潜在嵩高性極細繊維。

【請求項2】 該高収縮糸は、中空率が10~40%である中空糸であり、かつその単糸繊度が1.0~3.0デニールである請求項1記載の潜在嵩高性極細混織糸。

【請求項3】 該低収縮糸は、自己伸長糸である請求項1記載の潜在嵩高性極細混織糸。

【請求項4】 該第2成分のポリマーは、そのアルカリ溶解速度定数が第1成分のポリエステルに対して10倍以上である請求項1記載の潜在嵩高性極細混織糸。

【請求項5】 該高収縮糸は、アルカリ難溶解性成分よりなる請求項1記載の潜在嵩高性極細混織糸。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は磨耗による変色がない潜在嵩高性極細ポリエステル混織糸に関する。さらに詳しくは、収縮処理後、鞘糸としての繊維表面のランダム極細繊維のソフトタッチおよび反発性を有しかつ鞘糸が磨耗することで生じる芯糸の露出による変色がない潜在嵩高性極細ポリエステル布帛とするための潜在嵩高性極細混織糸に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ポリエステル繊維の改善、特に衣料用途における風合い改善に関しては多くの提案がある。シルクライクに代表されるように異形断面技術、異収縮混織技術、異繊度混織技術等の提案によって一部天然繊維を凌駕する特性も出来てきている。最近になってさらに繊維に対する高度な要求が目立ってきた。これらの要求に対応すべくポリエステル繊維の軽量化およびドライ風合い付与を目的とする提案が特開平3-124807号公報でなされている。この提案は中空部を有し、かつシャープな頂点を有する断面が多角形状を有している繊維である。このような形状を有しているために、ポリエステル繊維の軽量化とハリやコシの向上、さらにはドライな風合いを向上することが可能となった。しかしながら、その繊維は表面のソフト感が不十分であること、溶出除

去するポリマー量が多いこと等の欠点を有していた。

【0003】一方、2種の異なるポリエステルフィラメント糸条を用いて流体処理嵩高糸を製造するにあたって、鞘部を構成するフィラメント糸条(鞘糸)に繊維形成性ポリマーが、該繊維形成性ポリマーより溶解性の高いポリマーによって7個以上のセグメントに分断されており、セグメント中の1個はフィラメント断面のほぼ中心部を占める芯セグメントであり、他のセグメントは芯セグメントを取り囲んで位置する繊度0.5d以下の6個以上の花弁状セグメントである複合繊維を用い、芯部を構成するフィラメント糸条(芯糸)に該鞘糸の沸水収縮率より10%以上大なる高沸水収縮率糸を用い、さらに芯糸に対する鞘糸のフィード率を10~20%オーバーフィードするように供給しながら、流体乱流域で処理して得た複合糸条を用いて、編織を行った後、アルカリ減量処理を行うことによる紡毛調風合いを有する嵩高布帛の製造方法が特開平4-24282号公報に記載されている。

【0004】この布帛は、嵩高性、膨らみ感、ソフトなタッチ等糸条表面に極細繊維が浮き上がることによる性能が得られるものの、摩擦によって極細繊維がフィブリル化したり、また脱落し易い耐久性が不十分であり、その上、発色性が低いという問題があった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】従来技術では達成し得なかった鞘糸極細糸と芯糸高収縮糸を用いた嵩高性極細ポリエステル複合糸の欠点である着用の際の磨耗による鞘糸毛羽脱落による変色および芯糸として中空糸を使用してハリやコシ、軽量の不足を解消し、本発明は嵩高性極細ポリエステル複合糸が従来技術では同時に十分には満足できなかった、表面のソフト性、磨耗による鞘糸脱落による変色がないこと、芯糸として中空糸を使用することによってハリやコシ、および軽量化を同時に十分に満足することを目的としたものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、前記本発明の目的は、低収縮糸および高収縮糸からなる混織糸であって、(1)該低収縮糸は、全繰返し単位中の少なくとも85モル%がエチレンテレフタレートよりなるアルカリ難溶解性ポリエステル成分(第1成分)およびアルカリ易溶解性ポリマー成分(第2成分)よりなる複合繊維の集合体であり、該複合繊維は、第1成分:第2成分が重量で70:30~95:5の範囲よりなり、繊維断面形状が第1成分および第2成分の略多層貼り合せ状構造であり、その略多層貼り合せ状構造が、繊維断面において繊維間で異なっており、該複合繊維の単糸繊度が0.8~3.0デニールであり、かつ第2成分を溶解除去した後の実質的に第1成分からなる単糸繊度が0.1~1.5デニールであり、かつ(2)該高収縮糸は、沸水収縮率が40~100%の範囲である、ことを特徴とする

る潜在嵩高性極細繊維によって達成される。以下、本発明の潜在嵩高性極細混繊維糸について、さらに詳しく説明する。

【0007】本発明の混繊維は、熱収縮加工処理後において、収縮して芯糸となる繊維と、収縮しないで鞘糸となる複合繊維より構成され、さらにその複合繊維は、アルカリ溶解処理によって割繊され、繊度が小さくなる特性を有している。

【0008】図1に本発明の複合繊維の繊維断面形状の一例が模式的に示されている。図1において1はアルカリ難溶解性ポリエステル成分（第1成分）であり、2はアルカリ易溶解性ポリマー（第2成分）であって、第1成分：第2成分の割合は重量で70：30～95：5の範囲である。図2には、図1における複合繊維が、アルカリ溶解処理し、第2成分が溶解除去されて実質的に第1成分よりなる繊維に割繊された様子を示す繊維断面の模式図である。

【0009】複合繊維の断面形状は、図1に示すように第1成分および第2成分とが大略多層貼り合せ状構造であって、しかもその貼り合せ状構造が、繊維断面において繊維間で異なっていることが特徴である。この繊維間における断面構造の相異（不均一性）により、ソフト感のある優れた風合いが達成される。

【0010】また、複合繊維における断面形状は、図1のように円形であることが好ましいが、第2成分を溶出した後の風合いを付与する目的から多角形であっても良い。複合繊維の繊度は磨耗毛羽脱落性向上およびソフト風合いの意味から好ましい繊度範囲が存在し、それは単糸0.8～3Deである。この範囲の単糸De（デニール）とすることにより、減量後にソフト感を有し、手羽が脱落しないようになる。同時に第2成分の好ましい複合比率は第1成分と第2成分の合計に対して5～30重量%である。第2成分の複合比率が重量5%未満では第2成分を溶出した後のソフトなフィブリル感が不足し、逆に30重量%を越えると第2成分を溶出後のソフトなフィブリル感が出るが溶出に時間がかかるために第1成分がダメージを受けるために対磨耗性が低下し鞘糸脱落し易くなり芯糸が露出し変色する。ランダムコンジュゲートする方法（大略多層貼り合せや状構造とし、その構造が繊維間で異なる構造とする方法）としてはそれぞれ溶融後スタティックミキサーを使用し混練するが、その段数を調整することで混練の度合いを大幅に変更可能であり、ソフトな風合い、毛羽脱落性向上を兼ね備える段数としては4～8段が好ましい。4段未満では混練斑が出来過ぎ糸長方向のバラツキ大きくソフト風合いが出ず好ましくない。8段以上では均一に混ざり過ぎるため、太繊度部が不足し鞘糸脱落性向上が不十分である。

【0011】減量後の第1成分の個々の繊度としては1.5De以下が特に好ましい。ソフトな風合いを出すには0.1～0.3Deの部分が非常に効き、対磨耗毛羽

脱落性に優れかつ粗硬感を出さないようにするには0.5～1.5Deが効く。そのため複合繊維は0.1～0.3Deのソフト風合を出す部分と0.5～1.5Deの対磨耗毛羽脱落性に優れかつ粗硬感を出さない部分が混在することが磨耗毛羽脱落性向上およびソフト風合いを同時に満たすことが一層望ましい。

【0012】本発明の混繊維における高収縮糸は、通常の断面形状のものでよいが、中空部を有している中空糸であることが好ましい。ここでいう中空部とは繊維横断面内部に中空部分が存在していればよく、中空部の位置は特に問題はないが、製糸の安定性、繊維の潰れ等から中空部の位置は繊維の中心に位置することが好ましい。その中空率は繊維外周から計算される中空部を含む断面積に対する中空部の面積であり中空率は10～40%の範囲である。中空率が10%未満の場合は、軽量感が不十分である。繊維の軽量感を十分に出すには特に15%以上であり、逆に40%を越えると糸加工、製織等の工程で中空部がつぶれ易くなる。

【0013】高収縮糸の断面形状および中空部を有する場合、その形状は特に限定されないが円形、三角、四角あるいはそれ以外の多角形でもよいが、中空部の形状はその安定性から円形が好ましい。さらに風合いおよびハリやコシ良好な単糸繊維（De）としては1.0～3.0Deが特に好ましい。

【0014】前記高収縮糸および低収縮糸からなる混繊維糸において、低収縮糸としては、例えば紡糸約3000m/分程度で紡糸した複合未延伸糸（POY）を乾熱100～130℃の温度範囲で弛緩熱処理行ない、さらに非接触ヒーターにて220～240℃の温度で熱セットして得たものを使用する。熱処理後得られた低収縮繊維を高収縮糸と引き揃えて1.0～1.5%のオーバーフィードにてインターレースノズルに供給して攪乱交絡する混繊維を製造する。

【0015】本発明の混繊維において、沸水収縮率は低収縮糸が5%以下のポリエステル複合未延伸糸であり、高収縮糸が沸水収縮率40%～100%の高収縮芯糸ポリエステル延伸糸であって、両者をインターレースノズルで60～70ヶ/m交絡せしめる。

【0016】混繊維を構成するポリマーおよびその組み合わせは特に限定されるものではないが、ポリエステル、ポリアミドが好ましく適用でき、ポリエステル同士との組み合わせ、ポリエステルとポリアミドの組み合わせの何れでも良い。本発明の繊維の主な使用方法是、織物等の布帛に加工した後に複合繊維の第2成分を溶解除去し、図2に示すように第1成分を残す。その布帛は熱処理を施し、複合繊維を糸糸の表面に出すことによってソフトと風合いの向上と高収縮糸に中空糸を使用した場合、よる軽量でかつハリやコシに優れた布帛とすることである。高収縮糸を形成するポリマーとしては、例えばポリエチレンテレフタレートに代表されるポリエステル

が好ましく用いられ、高収縮性とする目的で共重合成分を3～15モル%共重合したポリエチレンテレフタレートが最も好ましい。好ましい共重合成分は一般的に用いられる組成が適用できるが、イソフタル酸、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物等が特に好ましく適用できる。

【0017】この高収縮糸は、沸水収縮率が40～100%、好ましくは50～80%の範囲であるのが好適である。この沸水収縮率とは、沸水中に糸を30分間浸透し、浸透前後の糸長を測定することにより算出する。すなわち、収縮前の長さ( $L_1$ )および収縮後の長さ( $L_2$ )とを計測し、 $(L_1 - L_2) \times 100 / L_1$ で算出された値を収縮率とする。

【0018】本発明の混織糸における低収縮糸は、複合繊維の形態であり、その第1成分は、全繰返し単位の少なくとも85モル%、好ましくは少なくとも90モル%がエチレンテレフタレート単位よりなるアルカリ難溶解性のポリエステルよりなるものであり、好ましくは実質的にエチレンテレフタレートからなるポリエステルである。一方、複合繊維を形成する第2成分は、アルカリ易溶解性ポリマーであり、そのアルカリ溶解速度定数が、前記第1成分のポリエステルに対して10倍以上、好ましくは20～70倍であるポリマーであることが望ましい。

【0019】第2成分のアルカリ溶剤に対する溶解性は、第1成分の溶解性に対し相対的な溶解性が重要である。これは本発明の複合繊維における第2成分を溶剤によって溶出する場合第2成分のみを溶出し第1成分を実質的に溶解しないことが好ましいからである。

【0020】第2成分のポリマーは、第1成分のポリエステルと複合繊維を形成することから、ポリエステルであることが望ましく、特にアルカリ易溶解性の共重合ポリエチレンテレフタレートであることが好ましい。とりわけ低コストで容易に溶解除去可能なアルカリ易溶解性共重合ポリエステルが好ましく、具体例としては5-ソジウムイソフタル酸成分を4～15モル%共重合したポリエチレンテレフタレートが挙げられる。また、本発明の複合繊維(低収縮糸)は、自己伸長性であることができ、その方が好ましい。

【0021】本発明の混織糸における鞘糸は、例えば次のようにして製造することができる。5-ソジウムイソフタレートと5モル%共重合したポリエチレンテレフタレートを第2成分とし、共重合していない成分を第1成分とする。これらのポリマーは図に示すように第1成分、第2成分のランダムコンジュゲートした芯鞘複合流を形成する。一方、芯糸は高収縮性を付与するために、例えばイソフタル酸を10.0モル%共重合、またはビスフェノールAを10.0モル%共重合したポリエチレンテレフタレートをを用い、軽量性を付与する目的で図3に示すような4つのスリットからなる吐出孔から吐出

し、吐出直後に各ポリマー流を衝突、接着することによって中空繊維が得られる。

【0022】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、実施例中における評価方法は次のとおりである。

(1) 中空率：100倍以上の繊維断面写真を撮り繊維全体の断面積に対応する中空部分の断面積の比率(百分率)を求めた。

(2) アルカリ溶解速度定数：それぞれの成分を各々単独で製糸した繊維を180℃で45秒間熱処理したあと35g/l NaOH水溶液で沸騰処理した際の溶解速度定数であり、測定法は繊維学会誌第14巻第150頁(1958)記載の方法により求めた。

(3) 鞘糸の繊維：透過法によって繊維断面写真を撮影し、断面積から第1成分の繊維(単繊維繊維度；d)を求めた。

【0023】(4) 風合い評価：本発明の繊維を経糸、緯糸に使用し減量加工後の目付けが同一となるように織密度を調整した織物を作製する。第2成分がほぼ溶解するまで減量加工を施し、更に180℃で5分間乾熱処理して風合を下記基準にて評価した。

◎：極めてソフトであり、しなやかである。

○：ソフト感がある。

△：やや粗硬感があり、ソフト感がやや不充分である。

×：ソフト感が殆どない。

【0024】(5) 磨耗性評価：マーチンデール評価法により評価した。

◎：10,000回にて3級

○：8,000回にて3級

△：4,000回にて3級

×：2,000回にて3級

【0025】(6) ハリコシおよび軽量性の評価

10人の感応検査で行い、その総合点で評価した。その点数により下記ランク付けをした。

◎：大変良い。

○：やや良い。

△：やや劣る。

×：劣る。

【0026】実施例1

イソフタル酸6モル%、ビスフェノールAを4.0モル%共重合した極限粘度が0.65のポリエチレンテレフタレートを中空糸(芯糸)とし、5ソジウムスルホイソフタレートを4.5モル%共重合した極限粘度が0.60のポリエチレンテレフタレートを第2成分とし、極限粘度が0.65のポリエチレンテレフタレートを第1成分とした。鞘糸第1成分、第2成分をランダムコンジュゲートする際の段数は6段とし、紡速3000m/分で紡糸した。芯糸中空高収縮糸は4個のスリットからなる環状スリットから紡速1400m/分で吐出し、巻き取り

後80℃で3.0倍延伸を行った。巻き取った鞘糸を乾熱100℃の温度で弛緩熱処理行ない更に非接触ヒーターにて220℃の温度で熱セットする。この鞘糸は、130℃における自己伸長率20%であった。鞘糸熱処理後両者を引き揃えて1.0%のオーバーフィードにてインターレースノズルにて供給して攪乱交絡した混織糸を織物とし評価を行った。特性および評価結果を下記表1に示す。

#### 【0027】実施例2

吐出孔のスリット形状を変更することで中空率を変更した以外は実施例1と同様にテストを行った。評価結果は下記表1に示す。

#### 【0028】実施例3～6

鞘糸第1成分の繊維を変更した水準（実施例3）、第2

成分の繊維を変更した水準（実施例4）、芯糸の繊維を変更した水準（実施例5および6）について上記記載以外は実施例1と同様にテストを行った。特性および評価結果は下記表1のとおりであった。

#### 【0029】比較例1～4

鞘糸第1成分、第2成分の混練性を変更した水準（比較例1）、鞘糸の繊維を変更した水準（比較例2）、第1成分と第2成分の混合割合を変更した水準（比較例3）、芯糸の沸水収縮率を変更した水準（比較例4）について上記記載以外は実施例1と同様にテストを行った。特性および評価結果は下記表1に記載したとおりであった。

#### 【0030】

#### 【表1】

項 目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	実施例6	比較例4
芯糸中空率 (%)	15	30	15	15	15	15	15	15	15	15
芯糸中空糸単糸繊維	1.5	1.5	1.5	1.5	3.0	1.5	1.5	1.5	5	1.5
芯糸中空糸沸水収縮率 (%)	45	50	45	45	45	45	45	45	45	20
減量前の鞘糸単糸繊維	2.5	2.5	1.5	2.5	2.5	2.5	6	2.5	2.5	2.5
減量前の単糸当りの第1成分比率 (%)	80	80	80	70	80	80	80	50	80	80
減量前の単糸当りの第2成分比率 (%)	20	20	20	30	20	20	20	50	20	20
第1成分減量後の平均単糸繊維	0.6	0.6	0.3	0.4	0.6	1.3	1.8	0.4	0.6	0.6
第1成分の単糸De 0.1-0.3比率 (%)	50	50	90	80	50	0	10	95	50	50
第1成分の単糸De 0.5-1.5比率 (%)	45	45	10	20	45	60	20	5	45	45
第1成分の単糸De 1.5以上比率 (%)	5	5	0	0	5	40	70	0	5	5
第1成分に対する第2成分の溶解速度比	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
ソフト風合い	○	○	○	◎	△	×	×	○	△	○
ハリコシ	○	○	○	○	◎	○	○	○	◎	△
対磨耗性	◎	◎	○	○	◎	○	○	×	◎	◎
軽量性	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	△

#### 【0031】

【発明の効果】本発明の潜在嵩高性極細混織糸は鞘糸ランダムコンジュゲート複合糸と芯糸中空高収縮糸を混織し織物加工し鞘糸第2成分を溶解除去することによって得られる。その布帛は従来技術では達成し得なかった着用の際の鞘糸磨耗毛羽脱落による芯糸の露出に基づく変色をなくし、表面のソフト性、ハリコシ軽量化を同時に十分に満足する。

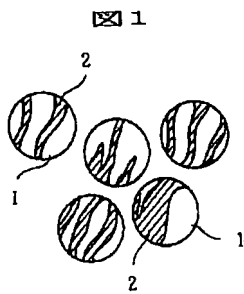
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の混織糸における複合繊維（鞘糸）の断面形状を説明するための繊維の横断面図の模式図である。

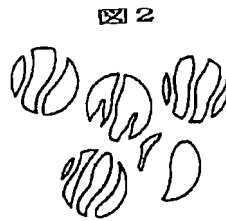
【図2】本発明の前記複合繊維（鞘糸）の第2成分を溶解除去することによって得られる繊維の横断面図の模式図である。

【図3】本発明繊維の高収縮率（芯糸）製造過程で適用できるスリット孔の形状を示す。

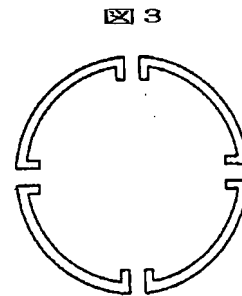
【図1】



【図2】



【図3】



---

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

D 0 1 F 6/62

識別記号

3 0 3

F I

D 0 1 F 6/62

D 0 6 M 5/02

3 0 3 J

G





# 特 許 願 (1)

昭和46年5月25日

特許庁長官佐々木 学 殿

請

②特願昭46-35/53

①特開昭48-2229

④公開昭48.(1973)1.12 (全3頁)

審査請求 有

⑬日本国特許庁

## 公開特許公報

庁内整理番号

⑤日本分類

6371 31

66 B12

1. 発明の名称 ボールバルブ
2. 発明者  
住所 東京都荒川区西尾久七丁目十二番五号  
氏名 北村 パルプ 製造株式会社  
竹 元 和 吉
3. 特許出願人  
住所 東京都荒川区西尾久七丁目十二番五号  
氏名 北村 パルプ 製造株式会社  
(国 籍) 代表者 北村 元 一
4. 代理人 平 144  
住所 東京都大田区蒲田4-18-17竹沢ビル3階  
(6075) 弁 理 士 竹 沢 莊 一  
氏 名 電話 (731) 78017033
5. 添付書類の目録
 

(1) 明細書	1 通
(2) 図面	1 通
(3) 願書副本	1 通
(4) 委任状	1 通
(5) 出願審査請求書	1 通



### 明 細 書

#### 1. 発明の名称

ボールバルブ

#### 2. 特許請求の範囲

弁箱の弁室内に配設され、弁棒と一体をなすバルブシートによつて開動させられて流路を開成、遮断する球状弁体の両側を、弾性体によつて押されるバルブシートで挟圧し、前記弁棒へ、中央部に筒部が立設された長短内径を有するカムで筒部と筒部を遊嵌して、この筒部に当ける弁箱外に突出する部位にレバーを設け、このレバーの操作によつてカムを回動させることにより、その長径外側をもつて、バルブシートを互に反対方向へ押し拡げて弁体外側から離間せしめようようにしたことを特徴とするボールベアリング。

#### 3. 発明の詳細な説明

この発明は、ボールバルブの改良に係り、その特徴とするところは、弁の開閉時、レバー操作によつて、バルブシートを弁体から予め離間させることにより、弁体をバルブシートと摺擦すること

なく回動させることができ、~~バルブシートの摺擦することなく回動させることができ、~~バルブシートの磨耗を防止できるとともに、弁体回動時に過大トルクが掛ることなくして、弁の開閉を軽快に行なえるようにしたことにより、以下実施例図に基いて本発明を説明する。

図について説明すると、(1)は流路(2)が形成された弁箱で、8分割体(1a)(1b)が結合された構造としてある。

弁箱(1)内の中央弁室(3)には、横向通孔(4)が貫設された球状弁体(5)が配設されている。この弁体(5)は、その下底部に刻設した凹み(6)へ、弁箱の底部へ貫設したピン(7)を嵌めることにより支承され、かつ上部に立設されて、弁箱(1)の上部を貫通する弁棒(8)のハンドル(9)を操作することにより、垂直軸線まわりに回動させられる。

弁室(3)内には、弁体(5)を挟む両側にバルブシート保持リング(10a)(10b)があり、これらのバルブシート保持リング(10a)(10b)は、その外側面と弁室(3)の両側壁面間に介設された適宜のばね、

例えば図示のごとき環状皿ばね(11a)(11b)によつて弁体(5)側へ押され、リングの内側面に突設したリング用バルブシート(12a)(12b)が弁体(5)の側部に圧接せられるようにしてある。

弁体(5)の上部には、中央部に立設された筒部(3)を弁棒(8)に嵌めたカム(4)を設けてあり、このカム(4)は、筒部(3)における弁箱(1)の上部から突出する部分に取り付けたレバー(9)を操作することにより、弁体(5)とは独立に垂直軸線まわりに回転させられるようにしてある。

カム(4)の平面形は、長径と短径を有する非円形としてあり、例えば第4図示のように、それぞれ中心角が45度をなす長径の弧状縁(14a)と短径の直線縁(14b)が交互に連なる外周としてある。

しかしてカム(4)の短径の長さは、前記シート保持リング(10a)(10b)におけるカム(4)の縁と対向する被干渉面(10a)(10b)間の距離も小とし、この距離よりも、カムの長径の長さは大としてある。

したがつて、カム(4)における短径の外縁(14b)が、シート保持リング(10a)(10b)の被干渉面と

(4)

上述した本発明のボールバルブは、ばね(11a)(11b)で押圧されるシート保持リング(10a)(10b)のバルブシート(12a)(12b)が、弁体(5)の対抗外側に圧接して、バルブシートと弁体の接触部の水密性が保持されている。

この状態で、仮りにハンドル(9)を操作して弁体(5)を開成もしくは閉成方向へ回転させると、弁体(5)は、これに圧接しているバルブシート(12a)(12b)に摺擦して回転するので、バルブシート(12a)(12b)を磨耗させ、かつ回転時のトルクが大で、ハンドル(9)の操作を軽快には行なえない。

しかし、本発明のボールバルブは、ハンドル(9)を操作する前に、まずレバー(9)を操作して、カム(4)を、その長径外縁(14a)がシート保持リング(10a)(10b)の被干渉面(10a)(10b)の位置にくるまで回転させると、前述したように、シート保持リング(10a)(10b)は、カムの長径外縁に押されて反対方向へばね(11a)(11b)に抗して押しやられ、バルブシート(12a)(12b)が弁体(5)の外側から離れる。

(5)

相對してゐるときは、カム(4)はシート保持リング(10a)(10b)に何ら干渉せず、ばね(11a)(11b)で押されているシート保持リング(10a)(10b)のバルブシート(12a)(12b)は、弁体(5)の両外側へ圧接している。しかしカム(4)が回転して、その長径外縁(14a)がシート保持リング(10a)(10b)の被干渉面(10a)(10b)と對抗する位置にくると、長径外縁(14a)がシート保持リング(10a)(10b)の被干渉面(10a)(10b)を押して、シート保持リング(10a)(10b)をばね(11a)(11b)に抗して互に反対方向へ押し退け、バルブシート(12a)(12b)が弁体(5)の側部が離れる。

また、弁箱(1)における上部フランジ(6)には、カム(4)がシート保持リング(10a)(10b)に対して不干渉の状態から前述した干渉する状態へ、またその逆の状態へ回転させるための、レバー(9)の回転角度規制用のストッパ(17a)(17b)を立設してあり、かつ弁棒のハンドル(9)を90度の正逆回転に規制するためのストッパ(18a)(18b)を設けてある。

(4)

しかして、次にハンドル(9)を操作すると、弁体(5)は、バルブシート(12a)(12b)と摺擦することなく回転し、バルブシートを磨耗させることもなければ、ハンドル操作に過大トルクが掛かることもない。

しかして、ハンドル(9)を90度回転させて、開弁もしくは弁閉したら、前記レバー(9)を戻すと、ばね(11a)(11b)で押されているシート保持リング(10a)(10b)が復位して、バルブシート(12a)(12b)が再び弁体(5)の外側に圧着する。

以上のように、本発明のボールバルブは、レバーの操作によつて、バルブシート(12a)(12b)を弁体(5)から一旦離間させてから、弁体(5)を回転させて、弁の開閉を行なうので、バルブの一つの生命たるバルブシート(12a)(12b)の磨耗を極力防止でき、またハンドル(9)の操作を軽快に行なうことができるのである。

#### 4 図面の簡単な説明

第1図は本発明に係るボールバルブの一例を示す平面図、第2図は同上のX-X線縦断正面図、

(6)

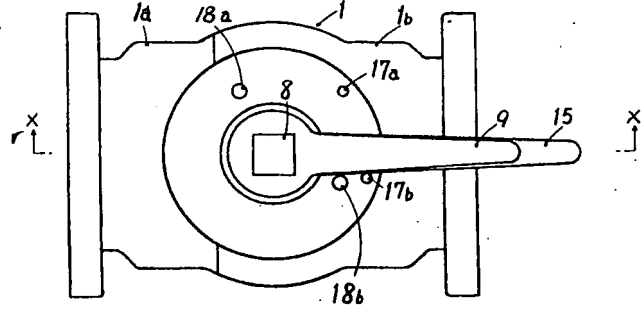
第8図はバルブシートを弁体から離間させた状態の一部縦断正面図、第9図は弁体とカムとの平面図である。

図中、

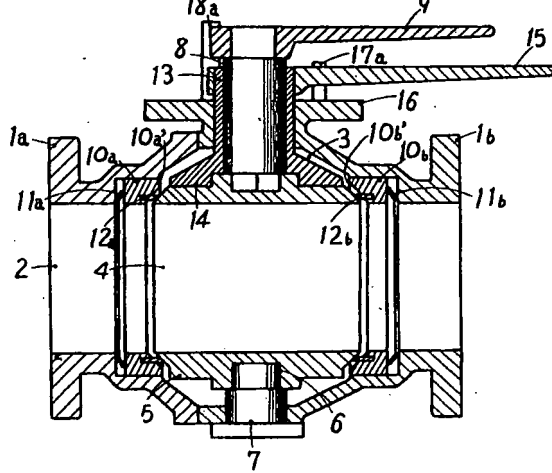
- |                |                        |
|----------------|------------------------|
| (1) 弁箱         | (2) 流路                 |
| (3) 弁室         | (4) 通孔                 |
| (5) 弁体         | (8) 弁軸                 |
| (6) ハンドル       | (10a)(10b) バルブシート保持リング |
| (11a)(11b) 皿ばね | (12a)(12b) バルブシート      |
| (13) 筒体        | (14) カム                |
| (15) レバー       |                        |

代理人弁理士 竹 沢 荘

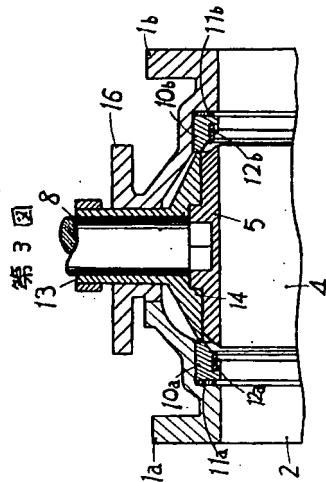
第1図



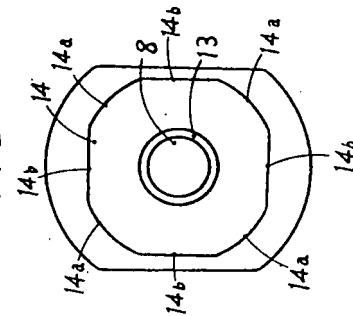
第2図



(7)



第4図



JP2003070082

53

**Title:**  
**REMOTE CONTROL TRANSMITTER**

**Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To overcome the problems wherein, although a conventional remote control transmitter has functions of its push buttons printed on or nearby them, it is hard to recognize the functions by this method, it is difficult to print sufficeint explanations for the functions assigned to button switches, it is hard to know what operation is carried out when a plurality of functions are assigned to one button switch, and this method is inconvenient for a visually challenging person. **SOLUTION:** The remote control transmitter is equipped with a sensor, which detects a finger being put close to a button switch and an image display means which displays an operation function, and displays the operation function corresponding to the detected button switch by the image display means, when the sensor operates.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号  
特開2003-70082  
(P2003-70082A)

(43)公開日 平成15年3月7日(2003.3.7)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
H 0 4 Q 9/00	3 7 1 3 6 1	H 0 4 Q 9/00	3 7 1 B 5 C 0 2 5 3 6 1 5 C 0 2 6
G 1 0 L 13/00		H 0 4 N 5/00	A 5 C 0 5 6
H 0 4 N 5/00		5/44	Z 5 D 0 4 5
5/44		5/445	Z 5 K 0 4 8
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2001-254306(P2001-254306)

(22)出願日 平成13年8月24日(2001.8.24)

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 加藤 寛

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 森家 睦弘

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74)代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

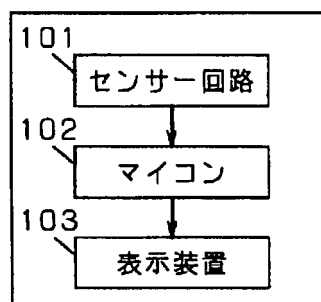
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リモコン送信機

(57)【要約】

【課題】 従来のリモコン送信機は押すボタンの上やその周辺に、そのボタンの機能を印刷していた。しかし、この方法では印刷された文字が小さいため認識しづらかったり、ボタンスイッチに割り当てられている機能について十分な説明を印刷することが難しかったり、また、一つのボタンスイッチに複数の機能を割り当てているような場合、押した時にどの操作になるのかわかりにくいといった問題や目が不自由な人にとって不便であるといった問題があった。

【解決手段】 ボタンスイッチに指を近づけることを検出するセンサーと、操作機能を表示する画像表示手段を備え、上記センサーが動作した際にその検出されたボタンスイッチに対応する操作機能を上記画像表示手段に表示するようにしたことを特徴とするリモコン送信機



リモコン送信機

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ボタンスイッチに指を近づけることを検出するセンサーと、操作機能を表示する画像表示手段を備え、上記センサーが動作した際にその検出されたボタンスイッチに対応する操作機能を上記画像表示手段に表示するようにしたことを特徴とするリモコン送信機。

【請求項2】 ボタンスイッチを押した時の強弱を検出するボタンスイッチと、操作機能を表示する画像表示手段を備え、上記ボタンスイッチが軽く押された際に、対応する操作機能を上記画像表示手段に表示するようにしたことを特徴とするリモコン送信機。

【請求項3】 ボタンスイッチを押した時の押しこみ加減で2段階の状態を検出するボタンスイッチと、操作機能を表示する画像表示手段を備え、上記ボタンスイッチが軽く押された際に、対応する操作機能を上記画像表示手段に表示するようにしたことを特徴とするリモコン送信機。

【請求項4】 ボタンスイッチに指を近づけることを検出するセンサーと、操作機能を音声で出力する手段を備え、上記センサーが動作した際にその検出されたボタンスイッチに対応する操作機能を上記音声出力手段にて出力するようにしたことを特徴とするリモコン送信機。

【請求項5】 ボタンスイッチを押した時の強弱を検出するボタンスイッチと、操作機能を音声で出力する手段を備え、上記ボタンスイッチが軽く押された際に、対応する操作機能を上記音声出力手段にて出力するようにしたことを特徴とするリモコン送信機。

【請求項6】 ボタンスイッチを押した時の押しこみ加減で2段階の状態を検出するボタンスイッチと、操作機能を音声で出力する手段を備え、上記ボタンスイッチが軽く押された際に、対応する操作機能を上記音声出力手段にて出力するようにしたことを特徴とするリモコン送信機。

【請求項7】 請求項1に記載のリモコン送信機において、操作機能を表示する手段をリモコンではなくテレビジョン受信機側に備えることを特徴とするリモコン送信機。

【請求項8】 請求項2に記載のリモコン送信機において、操作機能を表示する手段をリモコンではなくテレビジョン受信機側に備えることを特徴とするリモコン送信機。

【請求項9】 請求項3に記載のリモコン送信機において、操作機能を表示する手段をリモコンではなくテレビジョン受信機側に備えることを特徴とするリモコン送信機。

【請求項10】 請求項4に記載のリモコン送信機において、操作機能を音声出力する手段をリモコンではなくテレビジョン受信機側に備えることを特徴とするリモコン送信機。

【請求項11】 請求項5に記載のリモコン送信機にお

いて、操作機能を音声出力する手段をリモコンではなくテレビジョン受信機側に備えることを特徴とするリモコン送信機。

【請求項12】 請求項6に記載のリモコン送信機において、操作機能を音声出力する手段をリモコンではなくテレビジョン受信機側に備えることを特徴とするリモコン送信機。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【従来の技術】従来からリモコン送信機においてはボタンスイッチ自身やその周辺に、そのボタンスイッチが担っている操作機能の説明が印刷されており、印刷された文字のみで、そのボタンスイッチを押した時の機能を使用者に理解させていた。

【0002】

【発明が解決しようとする課題】しかし、この方法では印刷された文字が小さいため認識しづらかったり、スペースの関係上、ボタンスイッチに割り当てられている機能について十分な説明を印刷することが難しかったり、また、一つのボタンスイッチに複数の機能を割り当てているような場合、押した時にどの操作になるのかわかりにくいといった問題や目が不自由な人にとって不便であるといった問題があった。

【0003】

【課題を解決するための手段】この課題を解決する為に請求項1に係る発明はリモコン送信機において、ボタンスイッチに指を近づけることにより、近づいたことをリモコン送信機に備え付けられたセンサーが認識し、指を近づけているボタンスイッチの担っている役割情報をリモコン送信機が備えている表示装置により表示される。これによりリモコン送信機に印刷されている小さな文字情報だけでなく、表示装置の大きな画面で確認でき、視覚性を向上することが出来る。また、表示される内容も単にリモコンに印刷されている文字情報の拡大だけでなく、印刷されていない詳細な説明も表示装置により表示することが可能である。このように認識性も向上することができる。

【0004】請求項2に係る発明はリモコン送信機において、感圧式のボタンスイッチに指を軽く押すことにより、そのボタンスイッチの担っている役割情報をリモコン送信機にある表示装置により表示される。これにより請求項1と同様に、視覚性・認識性を向上することができる。また指を強く押すことによりリモコン送信機は押されたボタンスイッチに対応する操作信号を送信する。

【0005】請求項3に係る発明はリモコン送信機において、2段階の状態検出機能付のボタンスイッチに指を軽く押すことにより、1段階目の状態になり、そのボタンスイッチの担っている役割情報がリモコン送信機にある表示装置により表示される。これにより請求項1と同様に、視覚性・認識性を向上することができる。また指

を強く押すことにより、2段階目の状態になり、リモコン送信機は押されたボタンスイッチに対応する操作信号を送信する。

【0006】請求項4に係る発明はリモコン送信機において、ボタンスイッチに指を近づけることにより、近づいたことをリモコン送信機に備え付けられたセンサーが認識し、指が近づいているボタンスイッチの担っている役割情報をリモコン送信機に内蔵されたスピーカを用い音声出力される。これにより聴覚にて判断が可能となる。

【0007】請求項5に係る発明はリモコン送信機において、感圧式のボタンスイッチに指を軽く押すことにより、そのボタンスイッチの担っている役割情報をリモコン送信機に備え付けられたセンサーが認識し、押そうとしているボタンスイッチの情報をリモコン送信機に内蔵されたスピーカを用い音声出力される。これにより聴覚にて判断が可能となる。また指を強く押すことによりリモコン送信機は押されたボタンスイッチに対応する操作信号を送信する。

【0008】請求項6に係る発明はリモコン送信機において、2段階の状態検出機能付のボタンスイッチに指を軽く押すことにより、1段階目の状態になり、そのボタンスイッチの情報をリモコン送信機に備え付けられたセンサーが認識し、押そうとしているボタンスイッチの担っている役割情報をリモコン送信機に内蔵されたスピーカを用い音声出力される。これにより聴覚にて判断が可能となる。また指を強く押すことにより、2段階目の状態になり、リモコン送信機は押されたボタンスイッチに対応する操作信号を送信する。

【0009】請求項7に係る発明はリモコン送信機において、ボタンスイッチに指を近づけることにより、近づいたことをリモコン送信機に備え付けられたセンサーが認識し、指が近づいているボタンスイッチの担っている役割情報をリモコン送信機よりテレビジョン受信機本体に送信する。テレビジョン受信機本体はその情報を表示する。これにより視覚性・認識性を向上することができる。

【0010】請求項8に係る発明はリモコン送信機において、感圧式のボタンスイッチに指を軽く押すことにより、そのボタンスイッチの担っている役割情報をリモコン送信機よりテレビジョン受信機本体に送信する。テレビジョン受信機本体はその情報を表示する。これにより視覚性・認識性を向上することができる。また指を強く押すことによりリモコン送信機は押されたボタンスイッチに対応する操作信号を送信する。テレビジョン受信機本体は操作信号に応じた操作が成される。

【0011】請求項9に係る発明はリモコン送信機において、2段階の状態検出機能付のボタンスイッチに指を軽く押すことにより、ボタンスイッチは1段階目の状態になり、そのボタンスイッチの担っている役割情報をリ

モコン送信機よりテレビジョン受信機本体に送信する。テレビジョン受信機本体はその情報を表示する。これにより視覚性・認識性を向上することができる。また指を強く押すことにより、ボタンスイッチは2段階目の状態になり、リモコン送信機は押されたボタンスイッチに対応する操作信号を送信する。テレビジョン受信機本体は操作信号に応じた操作が成される。

【0012】請求項10に係る発明はリモコン送信機において、ボタンスイッチに指を近づけることにより、近づいたことをリモコン送信機に備え付けられたセンサーが認識し、指が近づいているボタンスイッチの担っている役割情報をリモコン送信機よりテレビジョン受信機本体に送信され、テレビジョン受信機本体より音声出力される。これにより聴覚にて判断が可能となる。

【0013】請求項11に係る発明はリモコン送信機において、感圧式のボタンスイッチに指を軽く押すことにより、そのボタンスイッチの担っている役割情報をリモコン送信機よりテレビジョン受信機本体に送信され、テレビジョン受信機本体より音声出力される。これにより聴覚にて判断が可能となる。また指を強く押すことによりリモコン送信機は押されたボタンスイッチに対応する操作信号を送信し、テレビジョン受信機本体は操作信号に応じた操作が成される。

【0014】請求項12に係る発明はリモコン送信機において、2段階の状態検出機能付のボタンスイッチに指を軽く押すことにより、ボタンスイッチは1段階目の状態になり、そのボタンスイッチの担っている役割情報をリモコン送信機よりテレビジョン受信機本体に送信され、テレビジョン受信機本体より音声出力される。これにより聴覚にて判断が可能となる。また指を強く押すことにより、ボタンスイッチは2段階目の状態になり、リモコン送信機は押されたボタンスイッチに対応する操作信号を送信し、テレビジョン受信機本体は操作信号に応じた操作が成される。

【0015】以上のように、本発明ではボタンスイッチに指を近づけたり、ボタンスイッチを軽く押したりすることにより、そのボタンスイッチの担っている操作機能(役割)をわかりやすく提供する。

【0016】

【発明の実施の形態】図1は本発明の請求項1における実施例である。

【0017】センサ回路101はリモコン装置に指が近づくと検知し、マイコン102に信号を送る。マイコン102は、指が近づいたボタンスイッチの担っている役割情報をリモコン送信機に備え付けられた表示装置103に表示する。

【0018】図2は本発明の請求項2における実施例である。

【0019】リモコン送信機のボタンスイッチが軽く押されると、ボタンスイッチの圧力検出回路201が検知

し、マイコン202に信号を送る。マイコン202は指が押しているボタンスイッチの担っている役割情報をリモコン送信機に備え付けられた表示装置203に表示する。

【0020】図3は本発明の請求項3における実施例である。

【0021】リモコン送信機のボタンスイッチが軽く押されると、ボタンスイッチの2段階検出回路301が検知し、マイコン302に信号を送る。マイコン302は指が押しているボタンスイッチの担っている役割情報をリモコン送信機に備え付けられた表示装置303に表示する。

【0022】図4は本発明の請求項4における実施例である。

【0023】センサ回路401はリモコン送信機に指が近づく検知し、マイコン402に信号を送る。マイコン402は指が近づいたボタンスイッチの担っている役割情報をリモコン送信機に備え付けられた音声出力装置403を通じて音声で出力する。

【0024】図5は本発明の請求項5における実施例である。

【0025】リモコン送信機のボタンスイッチが軽く押されると、ボタンスイッチの圧力検出回路501が検知し、マイコン502に信号を送る。マイコン502は指が押しているボタンスイッチの担っている役割情報をリモコン送信機に備え付けられた音声出力装置503を通じて音声で出力する。

【0026】図6は本発明の請求項6における実施例である。

【0027】リモコン送信機のボタンスイッチが軽く押されると、ボタンスイッチの2段階検出回路601が検知し、マイコン602に信号を送る。マイコン602は指が押しているボタンスイッチの担っている役割情報をリモコン送信機に備え付けられた音声出力装置603を通じて音声で出力する。

【0028】図7は本発明の請求項7における実施例である。

【0029】センサ回路701はリモコン送信機に指が近づく検知し、信号がテレビジョン受信機本体に送信される。テレビジョン受信機のマイコン702は指が近づいているボタンスイッチの担っている役割情報をテレビジョン受信機の表示装置703に表示する。

【0030】図8は本発明の請求項8における実施例である。

【0031】リモコン送信機のボタンスイッチが軽く押されると、圧力検出回路801が検知し、信号がテレビジョン受信機本体に送信される。テレビジョン受信機のマイコン802は指が押しているボタンスイッチの担っている役割情報をテレビジョン受信機の表示装置803に表示する。

【0032】図9は本発明の請求項9における実施例である。

【0033】リモコン送信機のボタンスイッチが軽く押されると、2段階検出回路901が検知し、信号がテレビジョン受信機本体に送信される。テレビジョン受信機のマイコン902は指が押しているボタンスイッチの担っている役割情報をテレビジョン受信機の表示装置903に表示する。

【0034】図10は本発明の請求項10における実施例である。

【0035】センサ回路1001はリモコン送信機に指が近づく検知し、信号がテレビジョン受信機本体に送信される。テレビジョン受信機のマイコン1002は指が近づいているボタンスイッチの担っている役割情報をテレビジョン受信機の音声出力装置1003を通じて音声で出力する。

【0036】図11は本発明の請求項11における実施例である。

【0037】リモコン送信機のボタンスイッチが軽く押されると、圧力検出回路1101が検知し、信号がテレビジョン受信機本体に送信される。テレビジョン受信機のマイコン1102は指が押しているボタンスイッチの担っている役割情報をテレビジョン受信機の音声出力装置1103を通じて音声で出力する。

【0038】図12は本発明の請求項12における実施例である。

【0039】リモコン送信機のボタンスイッチが軽く押されると、2段階検出回路1201が検知し、信号がテレビ本体に送信される。テレビジョン受信機のマイコン1202は指が押しているボタンスイッチの担っている役割情報をテレビジョン受信機の音声出力装置1203を通じて音声で出力する。

【0040】

【発明の効果】本発明によればリモコン送信機の利用者はリモコン送信機のボタンスイッチの担っている操作機能（役割）を理解することが容易になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】請求項1における1実施例の送信機の概略構成図

【図2】請求項2における1実施例の概略構成図

【図3】請求項3における1実施例の概略構成図

【図4】請求項4における1実施例の概略構成図

【図5】請求項5における1実施例の概略構成図

【図6】請求項6における1実施例の概略構成図

【図7】請求項7における1実施例の概略構成図

【図8】請求項8における1実施例の概略構成図

【図9】請求項9における1実施例の概略構成図

【図10】請求項10における1実施例の概略構成図

【図11】請求項11における1実施例の概略構成図

【図12】請求項12における1実施例の概略構成図

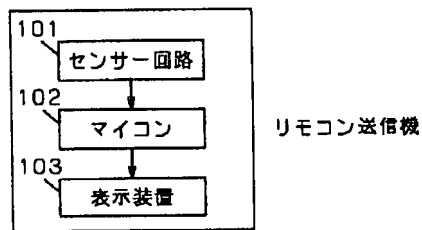


【符号の説明】

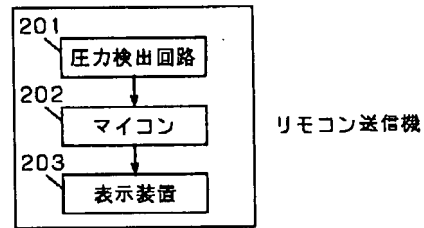
101 センサー回路  
102 マイコン  
103 表示装置  
201 圧力検出回路  
202 マイコン  
203 表示装置  
301 2段階検出回路  
302 マイコン  
303 表示装置  
401 センサー回路  
402 マイコン  
403 音声出力装置  
501 圧力検出回路  
502 マイコン  
503 音声出力装置  
601 2段階検出回路  
602 マイコン  
603 音声出力装置

701 センサー回路  
702 テレビジョン受信機マイコン  
703 テレビジョン受信機表示装置  
801 圧力検出回路  
802 テレビジョン受信機マイコン  
803 テレビジョン受信機表示装置  
901 2段階検出回路  
902 テレビジョン受信機マイコン  
903 テレビジョン受信機表示装置  
1001 センサー回路  
1002 テレビジョン受信機マイコン  
1003 テレビジョン受信機音声出力装置  
1101 圧力検出回路  
1102 テレビジョン受信機マイコン  
1103 テレビジョン受信機音声出力装置  
1201 2段階検出回路  
1202 テレビジョン受信機マイコン  
1203 テレビジョン受信機音声出力装置

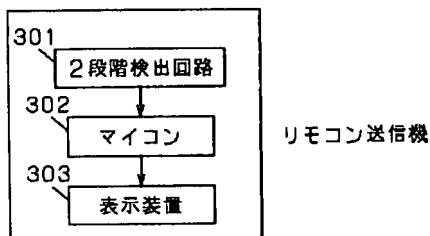
【図1】



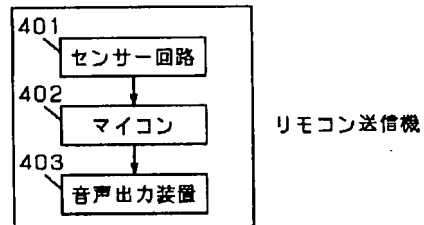
【図2】



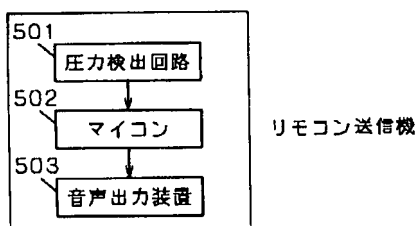
【図3】



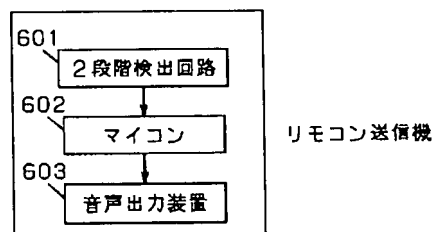
【図4】



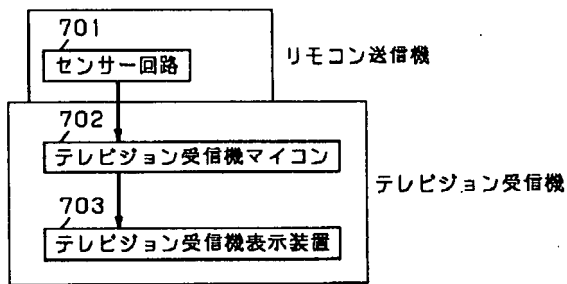
【図5】



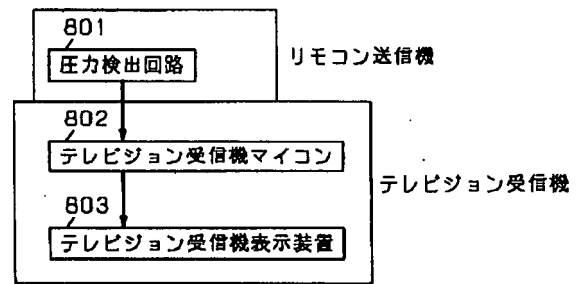
【図6】



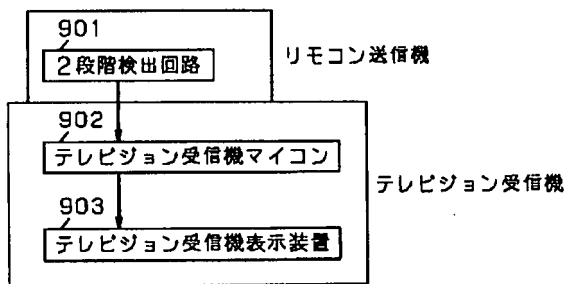
【図7】



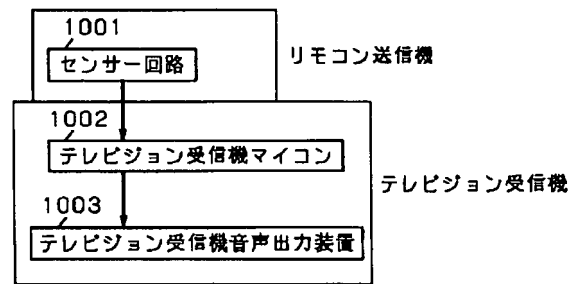
【図8】



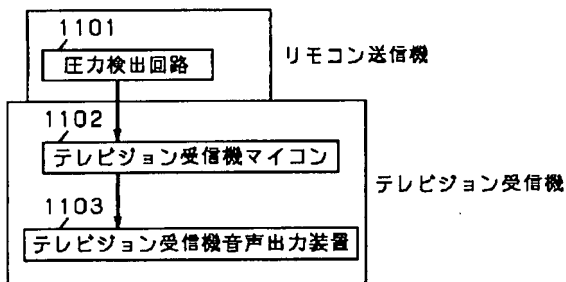
【図9】



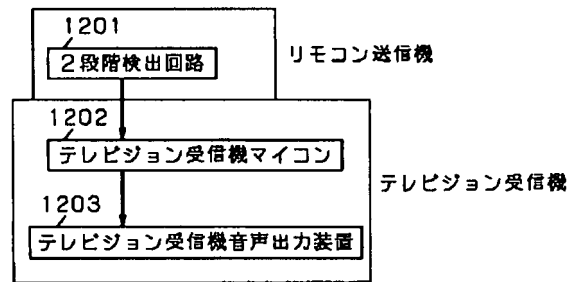
【図10】



【図11】



【図12】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>  
H04N 5/445  
5/60

識別記号

FI  
H04N 5/60  
G10L 3/00

テ-マ-ド' (参考)

Z  
Q

(7) 開2003-70082 (P2003-77/A)

F ターム(参考) 5C025 AA28 AA29 BA28 BA30 CA09  
CA18 CB01 CB05 CB10 DA10  
5C026 DA00  
5C056 AA05 BA01 CA11 CA20 DA08  
EA06 EA09  
5D045 AB30  
5K048 AA04 BA01 DC01 EB02 EB10  
FB11 FB15 HA04 HA13

JP2003008158

## Title:

**BOARD, PRINTED BOARD, AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR**

## Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an inexpensive board wherein electronic components such as semiconductor chips can be mounted such as a board for mother board, to cope with needs for the enhancement of the electronic component mount density associated with further reduction in the sizes of electric appliances and the reliability of connection is enhanced. **SOLUTION:** The board 1 is partially provided on the surface thereof with resin 2 containing a silicone polymer. After the resin composition which forms the resin 2 containing the silicone polymer is cured, the coefficient of thermal expansion of the substrate is  $50 \times 10^{-6}$  / deg.C or below. Electronic components are mounted on the surface of the resin 2 containing the silicone polymer to obtain a printed circuit board.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-8158

(P2003-8158A)

(43) 公開日 平成15年1月10日 (2003.1.10)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターミナル* (参考)
H 0 5 K 1/03	6 3 0	H 0 5 K 1/03	6 3 0 C 5 E 3 3 6
H 0 1 L 23/14		1/18	L 5 E 3 4 6
H 0 5 K 1/18		3/46	T
3/46		H 0 1 L 23/14	R
審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 11 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-190564 (P2001-190564)

(22) 出願日 平成13年6月25日 (2001.6.25)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 馬場 昌男

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社総合研究所内

(72) 発明者 高野 希

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社総合研究所内

(72) 発明者 斑目 健

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社総合研究所内

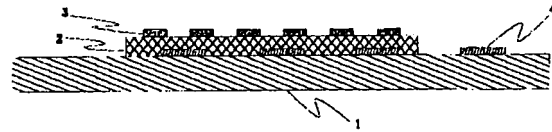
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 基板、プリント回路板及びそれらの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 電機製品のさらなる小型化に伴う電子部品搭載密度の高度化要求に対応するため、マザーボード用基板等の安価な基板上に半導体チップなどの電子部品を搭載することが可能であり、かつ接続信頼性に優れる、基板を提供する。

【解決手段】 基板1の表面に部分的にシリコーン重合体含有樹脂2を備える基板であり、シリコーン重合体含有樹脂2を形成する樹脂組成物の硬化後の熱膨張係数が  $50 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  以下である基板、このシリコーン重合体含有樹脂2の表面に電子部品を搭載してなるプリント回路板。



【特許請求の範囲】

【請求項1】基板表面に部分的にシリコン重合体含有樹脂を備える基板であり、シリコン重合体含有樹脂を形成する樹脂組成物の硬化後の熱膨張係数が $50 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下である基板。

【請求項2】基板に備えられたシリコン重合体含有樹脂の表面にも導体パターンを設けてなる請求項1に記載の基板。

【請求項3】基板表面に部分的にシリコン重合体含有樹脂を備える基板であり、基板に備えられたシリコン重合体含有樹脂の表面にも導体パターンを設けてなる基板。

【請求項4】シリコン重合体含有樹脂を形成する樹脂組成物の硬化後の引張試験での伸びが1.0%以上である請求項1～請求項3のいずれかに記載の基板。

【請求項5】シリコン重合体含有樹脂を形成する樹脂組成物がシリコン重合体、硬化剤及び無機充填剤を含有する請求項1～4のいずれかに記載の基板。

【請求項6】シリコン重合体含有樹脂を形成する樹脂組成物がシリコン重合体100重量部に対して無機充填剤を100～2000重量部含有する請求項5に記載の基板。

【請求項7】シリコン重合体として熱硬化性官能基含有シリコン重合体を含有する請求項5又は請求項6のいずれかに記載の基板。

【請求項8】請求項1～7のいずれかに記載のシリコン重合体含有樹脂の表面に電子部品を搭載してなるプリント回路板。

【請求項9】電子部品が半導体チップである請求項8に記載のプリント回路板。

【請求項10】硬化物の熱膨張係数が $50 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下である樹脂組成物をワニス化し、基板表面に部分的にこの樹脂ワニスを塗布することを特徴とする基板の製造方法。

【請求項11】熱硬化性シリコン重合体、硬化剤及び無機充填剤を含有する樹脂組成物をワニス化し、基板表面に部分的にこの樹脂ワニスを塗布することを特徴とする基板の製造方法。

【請求項12】硬化物の熱膨張係数が $50 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下である樹脂組成物を用いてなる樹脂シートを基板表面に部分的に貼り付けることを特徴とする基板の製造方法。

【請求項13】熱硬化性シリコン重合体、硬化剤及び無機充填剤を含有する樹脂組成物を用いてなる樹脂シートを基板表面に部分的に貼り付けることを特徴とする基板の製造方法。

【請求項14】請求項10～請求項13のいずれかに記載の製造方法で製造された基板の、部分的に設けられた樹脂の表面に、さらに回路を形成することを特徴とする基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、基板、プリント回路板及びそれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の発達に伴い電子部品の搭載密度が高くなり、CSPと呼ばれるような半導体チップサイズとほぼ同等なサイズを有する半導体パッケージや、半導体のベアチップ実装など新しい形式の電子部品実装方法が採用され始めている。

【0003】一般に、半導体チップをフェイスダウンボンディング方式により直接基板に実装する方法として、半導体チップの電極部分にはんだバンプを形成し基板にはんだ接続するフリップチップ方式や、半導体チップに設けた突起電極に導電性接着剤を塗布し実装用基板電極に接着する接続方法が知られている。

【0004】また、半導体チップや電子部品と基板とを機械的な電極接続により電気的に接続する方法として、導電粒子を分散させた異方導電性接着剤がある。この異方導電性接着剤は、接着フィルムを電子部品と電極や回路の間に設け、加圧または加熱加圧手段を構じることによって、両者の電極同士が電気的に接続されると共に、隣接電極間の絶縁性を付与して、電子部品と回路とが接着固定されるものである。この機械的な電極接続による実装方法は、現在ガラス基板で適用されているほか、汎用性の高いガラスクロス補強樹脂製の配線板に適用する検討が進められている。

【0005】さらに、半導体チップ等の電子部品と実装用基板とを機械的な電極接続により電気的に接続する方法として、半導体チップの電極に金バンプを形成し、基板側の金電極と機械的に接触させると共に熱硬化性もしくは光硬化性接着剤により保持固定化する方法も提案されている。

【0006】半導体素子をはじめとする各種電子部品を搭載した実装基板として最も重要な特性の一つとして接続信頼性がある。この接続信頼性を低下させる原因として、熱膨張係数の異なる各種材料を用いていることから生じる熱応力が挙げられる。これは、半導体チップの熱膨張係数と配線板の熱膨張係数との差が大きいことから熱衝撃に対して熱ひずみが発生し、その熱ひずみによって熱応力が発生するものである。従来のQFPやSOP等のリードフレームを有する半導体パッケージを実装した基板では、リードフレームの部分で熱応力を吸収し信頼性を保っていた。しかし、ベアチップ実装では、はんだボールを用いて半導体チップの電極と配線板の配線パッドを接続する方式やバンプと呼ばれる小突起を作製して導電ペーストで接続する方式を取っており、熱応力がこの接続部に集中して接続信頼性を低下させていた。このため、一般には、半導体チップとインターポーザとの熱膨張率差から生じる熱応力を低減するようなエラスト

マなどの接着部材を介して、インターポーザと呼ばれる配線基板に半導体チップを搭載した半導体パッケージとし、これを基板に実装する方法が採られているが、プリント回路板の更なる高密度化要求に対応する電子部品の基板への実装方法とそれを可能にする材料が特望されている。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】マザーボード用基板として従来使用されている紙補強フェノール樹脂製配線板やガラスクロス補強樹脂製配線板に直接半導体チップなどの電子部品を搭載した場合、材料の熱膨張率の差から、電子部品と配線板の回路部との間で接続不良を発生する。この熱応力を分散させるためにアンダーフィルと呼ばれる樹脂をチップと配線板の間に注入させることが有効であることがわかっているが、実装工程を増やし、コストアップを招く原因となる。従来のワイヤボンディングを用いて半導体チップの電極と配線板の配線パッドを接続する方式もあるが、ワイヤを保護するために封止材樹脂を被覆せねばならずやはり実装工程を増やす。

【0008】また、マザーボード用基板等の補強材を含む基板は、基板表面に補強材に由来する凹凸を有しているため、チップと接続する微細な配線を形成することが困難であった。形成された接続用電極の表面に凹凸を有する一方、電子部品の接続電極（パンプ等）には、製造時の高さのばらつきがあることから、これらを接続する場合、接続電極及び配線板表面の高さにばらつきが生じて接続信頼性が低下するという課題があった。

【0009】本発明は、電機製品のさらなる小型化に伴う電子部品搭載密度の高度化要求に対応するため、マザーボード用基板等の安価な基板上に半導体チップなどの電子部品を搭載することが可能であり、かつ接続信頼性に優れる、基板を提供することを課題とする。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、以下に記載の各事項に関する。

(1) 基板表面に部分的にシリコン重合体含有樹脂を備える基板であり、シリコン重合体含有樹脂を形成する樹脂組成物の硬化後の熱膨張係数が $50 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下である基板。

(2) 基板に備えられたシリコン重合体含有樹脂の表面にも導体パターンを設けてなる(1)に記載の基板。

(3) 基板表面に部分的にシリコン重合体含有樹脂を備える基板であり、基板に備えられたシリコン重合体含有樹脂の表面にも導体パターンを設けてなる基板。

(4) シリコン重合体含有樹脂を形成する樹脂組成物の硬化後の引張試験での伸びが1.0%以上である

(1)～(3)のいずれかに記載の基板。

(5) シリコン重合体含有樹脂を形成する樹脂組成物がシリコン重合体、硬化剤及び無機充填剤を含有す

る(1)～(4)のいずれかに記載の基板。

(6) シリコン重合体含有樹脂を形成する樹脂組成物がシリコン重合体100重量部に対して無機充填剤を100～2000重量部含有する(5)に記載の基板。

(7) シリコン重合体として熱硬化性官能基含有シリコン重合体を含有する(5)又は(6)のいずれかに記載の基板。

(8) (1)～(7)のいずれかに記載のシリコン重合体含有樹脂の表面に電子部品を搭載してなるプリント回路板。

(9) 電子部品が半導体チップである(8)に記載のプリント回路板。

(10) 硬化物の熱膨張係数が $50 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下である樹脂組成物をワニス化し、基板表面に部分的にこの樹脂ワニスを塗布することを特徴とする基板の製造方法。

(11) 熱硬化性シリコン重合体、硬化剤及び無機充填剤を含有する樹脂組成物をワニス化し、基板表面に部分的にこの樹脂ワニスを塗布することを特徴とする基板の製造方法。

(12) 硬化物の熱膨張係数が $50 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下である樹脂組成物を用いてなる樹脂シートを基板表面に部分的に貼り付けることを特徴とする基板の製造方法。

(13) 熱硬化性シリコン重合体、硬化剤及び無機充填剤を含有する樹脂組成物を用いてなる樹脂シートを基板表面に部分的に貼り付けることを特徴とする基板の製造方法。

(14) (10)～(13)のいずれかに記載の製造方法で製造された基板の、部分的に設けられた樹脂の表面に、さらに回路を形成することを特徴とする基板の製造方法。

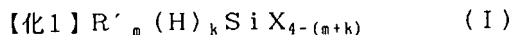
#### 【0011】

【発明の実施の形態】本発明の基板はシリコン重合体含有樹脂を部分的に備えることによって、基板の特定の箇所に、低熱膨張性、応力緩和性、表面平坦性などのシリコン重合体含有樹脂が有する性質を付与することができる。なお、部分的に備えるとは、基板表面上の特定の箇所に樹脂が積層されていることをいう。特定の箇所としては、例えば部品を表面実装する箇所が挙げられる。本発明における基板のシリコン重合体含有樹脂上に部品を実装すると、基板表面に部分的に備えられるシリコン重合体含有樹脂は、基板と部品との間の熱応力を緩和することができる。十分な応力緩和能を発現するために、シリコン重合体含有樹脂を形成する樹脂硬化物の熱膨張係数が $50 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下となる樹脂組成物を用いて作製する必要がある。接続信頼性の観点から、熱膨張係数は $30 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であることが好ましく、 $15 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であることが特に好

ましい。電子部品が半導体チップなどの場合は接続信頼性の観点から、熱膨張係数が小さいほど好ましいが、 $3 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以上で十分であり、シリコン重合体含有樹脂の接着性等、他の特性とのバランスを考慮すると $5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以上であることが好ましい。シリコン重合体含有樹脂を形成する樹脂組成物の例としては、熱硬化性官能基含有シリコン重合体（以下、熱硬化性シリコン重合体と記載する。）とその硬化剤及び無機充填剤を含有してなるシリコン重合体組成物が挙げられる。熱硬化性シリコン重合体とその硬化剤及び無機充填剤を含有してなるシリコン重合体組成物を用いることによって、電子部品に合わせて樹脂の硬化後の熱膨張係数を調整することができる。

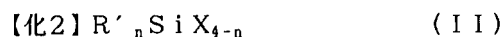
【0012】一般には、樹脂に無機充填剤を配合することにより、熱膨張率を低減し、耐熱性などの配線基板用材料に求められるような諸特性を向上させることができるが、無機充填剤が多すぎると硬化物の引っ張り強さが減少して、低応力性が失われることが知られている。シリコン重合体の低熱膨張率と低応力性を高いレベルで両立することは困難であった。本発明は、また、この問題を解決し、優れた低応力性と低熱膨張率を兼ね備えたシリコン重合体組成物を用いて作製されるシリコン重合体含有樹脂を有する基板を提供するものである。硬化後の熱膨張係数が $5.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下で、引張試験での伸びが1.0%以上である樹脂組成物を使用することで、優れた低応力性と低熱膨張率を達成するシリコン重合体含有樹脂を備えた基板を作製することができる。伸びは2.0%以上であることが特に好ましい。低熱膨張率と低応力性を兼ね備えたシリコン重合体組成物の具体例としては、熱硬化性シリコン重合体、硬化剤及び無機充填剤を含有してなるシリコン重合体組成物が挙げられる。

【0013】ここで、熱硬化性シリコン重合体は、一般式（I）



（式中Xは、加水分解してOH基を生成する基であり、例えば、塩素、臭素等のハロゲン又は-ORを示し、ここで、Rは炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルキルカルボニル基を示す。R'は、非反応性の基であり、例えば、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基等のアリール基、kは1又は2、mは0又は1、m+kは1又は2を意味する）で表されるシラン化合物とヒドロシリル化反応剤とを反応させて得ることができる。一般式（I）のシラン化合物は加水分解、重縮合によってSi-H基含有シリコン重合体とされ、ヒドロシリル化反応剤をSi-H基含有シリコン重合体のSi-H基との間でヒドロシリル化反応させて、熱硬化性官能基が導入されたシリコン重合体を得られる。

【0014】一般式（I）のSi-H基含有シラン化合物に一般式（II）



（式中R'及びXは一般式（I）に同じであり、nは0～2の整数を意味する。）で表されるアルコキシシラン化合物を併用することができる。

【0015】前記一般式（I）で表されるSi-H基含有シラン化合物は、具体的には

【化3】 $HCH_3Si(OCH_3)_2$ 、 $HC_2H_5Si(OCH_3)_2$ 、 $H_3CH_7Si(OCH_3)_2$ 、 $HC_4H_9Si(OCH_3)_2$ 、 $HCH_3Si(OC_2H_5)_2$ 、 $HC_2H_5Si(OC_2H_5)_2$ 、 $HC_3H_7Si(OC_2H_5)_2$ 、 $HC_4H_9Si(OC_2H_5)_2$ 、 $HCH_3Si(OC_3H_7)_2$ 、 $H_2C_2H_5Si(OC_3H_7)_2$ 、 $HC_3H_7Si(OC_3H_7)_2$ 、 $HC_4H_9Si(OC_3H_7)_2$ 、 $HCH_3Si(OC_4H_9)_2$ 、 $HC_2H_5Si(OC_4H_9)_2$ 、 $HC_3H_7Si(OC_4H_9)_2$ 、 $HC_4H_9Si(OC_4H_9)_2$ 、等のアルキルジアルコキシシラン

【0016】

【化4】 $H_2Si(OCH_3)_2$ 、 $H_2Si(OC_2H_5)_2$ 、 $H_2Si(OC_3H_7)_2$ 、 $H_2Si(OC_4H_9)_2$ 、等のジアルコキシシラン

【0017】

【化5】 $HPhSi(OCH_3)_2$ 、 $HPhSi(OC_2H_5)_2$ 、 $HPhSi(OC_3H_7)_2$ 、 $HPhSi(OC_4H_9)_2$ 、（ただし、Phはフェニル基を示す。以下同様）等のフェニルジアルコキシシラン

【0018】

【化6】 $H_2Si(OCH_3)_2$ 、 $H_2Si(OC_2H_5)_2$ 、 $H_2Si(OC_3H_7)_2$ 、 $H_2Si(OC_4H_9)_2$ 、等のジアルコキシシランなどの2官能性シラン化合物（以下、シラン化合物における官能性とは、縮合反応性の官能基を有することを意味する。）

【0019】

【化7】 $HSi(OCH_3)_3$ 、 $HSi(OC_2H_5)_3$ 、 $HSi(OC_3H_7)_3$ 、 $HSi(OC_4H_9)_3$ 、等のトリアルコキシシランなどの3官能性シラン化合物などがある。

【0020】一般式（II）で表されるシラン化合物は、具体的には、

【化8】 $Si(OCH_3)_4$ 、 $Si(OC_2H_5)_4$ 、 $Si(OC_3H_7)_4$ 、 $Si(OC_4H_9)_4$ 等のテトラアルコキシシランなどの4官能性シラン化合物、

【0021】

【化9】 $H_3CSi(OCH_3)_3$ 、 $H_5C_2Si(OC_2H_5)_3$ 、 $H_7C_3Si(OCH_3)_3$ 、 $H_9C_4Si(OCH_3)_3$ 、 $H_3CSi(OC_2H_5)_3$ 、 $H_5C_2Si(OC_2H_5)_3$ 、 $H_7C_3Si(OC_2H_5)_3$ 、 $H_9C_4Si(OC_2H_5)_3$ 、 $H_3CSi(OC_3H_7)_3$ 、 $H_5C_2Si(OC_3H_7)_3$ 、 $H_7C_3Si(OC_3H_7)_3$ 、 $H_9C_4Si(OC_3H_7)_3$ 、 $H_3CSi(OC_4H_9)_3$ 、 $H_5C_2Si(OC_4H_9)_3$ 、 $H_7C_3Si(OC_4H_9)_3$ 、 $H_9C_4Si(OC_4H_9)_3$ 、



H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>、等のモノアルキルトリアルコキシシラン、  
【0022】

【化10】PhSi(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、PhSi(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>、PhSi(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>、PhSi(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> (ただし、Phはフェニル基を示す。以下同様) 等のフェニルトリアルコキシシラン、

【0023】

【化11】(H<sub>3</sub>CCOO)<sub>3</sub>SiCH<sub>3</sub>、(H<sub>3</sub>CCOO)<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、(H<sub>3</sub>CCOO)<sub>3</sub>SiC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>、(H<sub>3</sub>CCOO)<sub>3</sub>SiC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>等のモノアルキルトリアシルオキシシラン

【0024】

【化12】Cl<sub>3</sub>SiCH<sub>3</sub>、Cl<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、Cl<sub>3</sub>SiC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>、Cl<sub>3</sub>SiC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br<sub>3</sub>SiCH<sub>3</sub>、Br<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、Br<sub>3</sub>SiC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>、Br<sub>3</sub>SiC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>等のモノアルキルトリハロゲノシランなどの3官能性シラン化合物、

【0025】

【化13】(H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、(H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、(H<sub>7</sub>C<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、(H<sub>9</sub>C<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、(H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、(H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、(H<sub>7</sub>C<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、(H<sub>9</sub>C<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、(H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>Si(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>、(H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>、(H<sub>7</sub>C<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>、(H<sub>9</sub>C<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Si(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>、(H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>Si(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>、(H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>、(H<sub>7</sub>C<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>、(H<sub>9</sub>C<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Si(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>等のジアルキルジアルコキシシラン、

【0026】

【化14】Ph<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Ph<sub>2</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>等のジフェニルジアルコキシシラン、

【0027】

【化15】(H<sub>3</sub>CCOO)<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、(H<sub>3</sub>CCOO)<sub>2</sub>Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、(H<sub>3</sub>CCOO)<sub>2</sub>Si(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>、(H<sub>3</sub>CCOO)<sub>2</sub>Si(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>等のジアルキルジアシルオキシシラン、

【0028】

【化16】Cl<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Cl<sub>2</sub>Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、Cl<sub>2</sub>Si(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>、Cl<sub>2</sub>Si(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>、Br<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Br<sub>2</sub>Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、Br<sub>2</sub>Si(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>、Br<sub>2</sub>Si(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>等のアルキルジハロゲノシランなどの2官能性シラン化合物がある。

【0029】熱硬化性シリコーン重合体を製造する際には、前記一般式(I)で表されるSi-H基含有シラン化合物は必須成分として使用される。また、前記一般式(I)で表されるSi-H基含有シラン化合物と一般式(II)で表されるシラン化合物のうち、3官能性シラン化合物又は4官能性アルコキシシラン化合物が必須成分として用いられ、一般式(II)で表されるシラン化

合物のうち、2官能性アルコキシシラン化合物は任意成分とされる。特に、4官能性シラン化合物としてはテトラアルコキシシランが好ましく、3官能性シラン化合物としてはモノアルキルトリアルコキシシラン又はトリアルコキシシランが好ましく、2官能性シラン化合物としてはジアルキルジアルコキシシラン又はアルキルジアルコキシシランが好ましい。

【0030】熱硬化性シリコーン重合体の製造方法はシラン化合物の総量に対して、Si-H基含有アルコキシシラン化合物35モル%以上配合するものであり、シラン化合物の総量に対して、一般式(I)で表されるSi-H基含有アルコキシシラン化合物35~100モル% (より好ましくは35~85モル%) 及び一般式(II)で表されるアルコキシシラン化合物0~65モル% (15~65モル%) の割合で使用されることが好ましい。

【0031】前記熱硬化性シリコーン重合体は三次元架橋しており、一般式(II)で表されるアルコキシシラン化合物のうち15~100モル%が4官能性シラン化合物又は3官能性シラン化合物であることが好ましく、20~100モル%が4官能性シラン化合物又は3官能性シラン化合物であることがより好ましい。すなわち一般式(II)で表されるアルコキシシラン化合物のうち2官能性シラン化合物は、0~85モル%であることが好ましく、より好ましくは0~80モル%の割合で使用される。

【0032】特に好ましくは、一般式(II)で表されるアルコキシシラン化合物のうち4官能性シラン化合物が15~100モル%、より好ましくは20~100モル%、3官能性シラン化合物が0~85モル%、より好ましくは0~80モル%及び2官能性シラン化合物が0~85モル%、より好ましくは0~80モル%の割合で使用される。2官能性シラン化合物が85モル%を越えると、シリコーン重合体の鎖が長くなり、メチル基等の疎水性基の配向等により無機材料表面に横向きとなる可能性が高く、リジットな層を形成しやすいため、低応力化が難しくなる。

【0033】前記熱硬化性シリコーン重合体は、前記した一般式(I)で表されるSi-H基含有シラン化合物と一般式(II)で表されるシラン化合物を加水分解・重縮合させ、さらにヒドロシリル化反応して製造されるが、このとき、加水分解・重縮合触媒としては、塩酸、硫酸、リン酸、硝酸、フッ酸等の無機酸、シュウ酸、マレイン酸、スルホン酸、ギ酸等の有機酸を使用することが好ましく、アンモニア、トリメチルアンモニウムなどの塩基性触媒を用いることもできる。これら加水分解・重縮合触媒は、一般式(I)で表されるSi-H基含有シラン化合物と一般式(II)で表されるシラン化合物の量に応じて適量用いられるが、好適には一般式

(I)で表されるSi-H基含有シラン化合物と一般式

(I I) で表されるシラン化合物1モルに対し0.001~10モルの範囲で用いられる。ヒドロシリル化触媒としては、白金、パラジウム、ロジウム系の遷移金属化合物を用いることができ、特に塩化白金酸等の白金化合物を使用することが好ましく、過酸化亜鉛、過酸化カルシウム、過酸化水素、過酸化ジ-tert-ブチル、過酸化ストロンチウム、過酸化ナトリウム、過酸化鉛、過酸化バリウム等の過酸化物、また、3級アミン、ホスフィンを用いることもできる。これらヒドロシリル化触媒は、一般式(I)で表されるSi-H基含有アルコキシシラン化合物のSi-H基1モルに対し、好ましくは0.0000001~0.0001モルの範囲で用いられる。

【0034】ヒドロシリル化反応剤は、ビニル基等のヒドロシリル化反応のための二重結合と、有機化合物と反応(硬化)する際に作用するエポキシ基やアミノ基等の官能基とを有しているものである。ここで、反応(硬化)する際に作用する官能基とは、硬化剤又は架橋剤と反応する反応性有機基、自硬化反応する反応性有機基、無機充填剤の分散性、耐熱性向上のための有機基、水酸基と反応する基等である。(本発明において、これら官能基を、熱硬化性官能基と記載する。)具体例としては、エポキシ基を有するヒドロシリル化反応剤としてアリルグリシジルエーテル等を用いることができ、また、アミノ基を有するヒドロシリル化反応剤としてアリルアミン、塩酸アリルアミン、アミノエチルアクリレート等のアミノアルキルアクリレート、アミノエチルメタクリレート等のアミノアルキルメタクリレートなどを用いることができる。これらヒドロシリル化反応剤は、一般式(I)で表されるSi-H基含有アルコキシシラン化合物1モルに対し、0.1~2モルの範囲とすることが好ましく、特に0.2~1.5モルが好ましい。

【0035】また、上記の加水分解・重縮合、ヒドロシリル化反応は、メタノール、エタノールなどのアルコール系溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶剤、N、N-ジメチルホルムアミドなどのアミド系溶剤、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶剤、酢酸エチルなどのエステル系溶剤、ブチロニトリルなどのニトリル系溶剤等の溶剤中で行うことが好ましい。これら溶剤は単独で用いてもよく、数種類を併用した混合溶剤を用いることもできる。また、この反応に際して、水が存在させられる。水の量は適宜決められるが、多すぎる場合には塗布液の保存安定性が低下するなどの問題があるので、水の量は、前記シラン化合物の総量1モルに対して0~5モルの範囲とすることが好ましく、特に、0.5~4モルが好ましい。

【0036】熱硬化性シリコン重合体の製造は、上記の条件、配合を調整してゲル化しないように行われる。

【0037】熱硬化性シリコン重合体は、上記の反応溶媒と同じ溶媒に溶解して使用することが作業性の点で好ましい。このためには、上記の反応生成溶液をそのまま使用してもよく、反応生成溶液から熱硬化性シリコン重合体を分離し、改めて上記溶媒に溶解してもよい。

【0038】前記熱硬化性シリコン重合体は、完全硬化又はゲル化していないが、3次元架橋しているものであり、本発明におけるシリコン重合体の3次元架橋は、例えば、反応溶媒に溶解する程度に制御される。このために、熱硬化性シリコン重合体の製造、保管及び使用に際し、温度は、常温以上200℃以下であることが好ましく、150℃以下であることがより好ましい。

【0039】前記熱硬化性シリコン重合体は、Si-H基含有シリコン重合体を中間生成物として作成することができる。このSi-H基含有シリコン重合体のSi-H基はSi-H基含有2官能性シロキサン単位( $\text{HR}'\text{SiO}_{2/2}$ )又は( $\text{H}_2\text{SiO}_{2/2}$ ) (式中、R'は前記の通りであり、シリコン重合体中のR'基は互いに同一であってもよいし、異なってもよい。以下同様)又はSi-H基含有3官能性シロキサン単位( $\text{HSiO}_{3/2}$ )によって導入されている。また、Si-H基含有シリコン重合体は、Si-H基含有3官能性シロキサン単位( $\text{HSiO}_{3/2}$ )、3官能性シロキサン単位( $\text{R}'\text{SiO}_{3/2}$ )又は4官能性シロキサン単位( $\text{SiO}_{4/2}$ ) (式中、R'は有機基であり、シリコン重合体中のR基は互いに同一であってもよいし、異なってもよい)を含有し、Si-H基含有2官能性シロキサン単位( $\text{HR}'\text{SiO}_{2/2}$ )又は( $\text{H}_2\text{SiO}_{2/2}$ )及び2官能性シロキサン単位( $\text{R}'_2\text{SiO}_{2/2}$ )を任意成分とするものである。

【0040】熱硬化性シリコン重合体は、重合度が7000以下で3次元架橋しているものであることが好ましい。さらに好ましい重合度は4000以下であり、特に好ましい重合度は2000以下である。このシリコン重合体の側鎖及び末端には、Si-H基に対するヒドロシリル化反応によって導入された熱硬化性官能基が存在する。ここで、熱硬化性シリコン重合体の重合度は、その重合体の分子量(低重合度の場合)又はゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより標準ポリスチレン若しくはポリエチレングリコールの検量線を利用して測定した数平均分子量から算出したものである。

【0041】なお、熱硬化性シリコン重合体を作製する際には、前記の様にSi-H基含有シリコン重合体を製造してからヒドロシリル化反応剤を添加してヒドロシリル化反応を行ってもよく、また、ヒドロシリル化反応剤を前記シラン化合物と同時に配合し、シラン化合物の加水分解・重縮合と同時に又はその途中でヒドロシリル化反応を行ってもよい。

【0042】上記の熱硬化性シリコン重合体を含有してなる樹脂組成物には、無機充填剤を多量に配合するこ

とができる。無機充填剤としては、その種類は特に制限はなく、例えば、炭酸カルシウム、アルミナ、酸化チタン、マイカ、炭酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、シリカ、ガラス短繊維、ホウ酸アルミニウムウィスカや炭化ケイ素ウィスカ等の各種ウィスカ等が用いられる。また、これらを数種類併用しても良い。無機充填剤の形状、粒径については特に制限はなく、通常用いられている粒径0.001~50 $\mu$ mのものを本発明においても用いることができ、好ましくは0.01~10 $\mu$ mのものが好適に用いられる。これら無機充填剤の配合量は、熱硬化性シリコン重合体100重量部に対して100~2000重量部が好ましく、300~1500重量部が特に好ましい。硬化後の樹脂の熱膨張係数を無機充填剤の配合量が少なすぎると熱膨張係数が大きくなる傾向があり、無機充填剤が多すぎるとフィルム化が困難になる傾向がある。

【0043】前記熱硬化性シリコン重合体含有する樹脂組成物の硬化剤は、熱硬化性シリコン重合体の熱硬化性官能基と反応（硬化）する化合物であればよく、特に制限はない。例えば熱硬化性官能基がエポキシ基の場合には、アミン系硬化剤やフェノール系硬化剤などの一般にエポキシ樹脂用硬化剤として用いられるものを利用することができる。エポキシ樹脂用硬化剤としては多官能フェノール化合物が好ましい。多官能フェノール化合物としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、レゾルシン、カテコール等の多価フェノールがあり、また、これらの多価フェノール、フェノール、クレゾール等の一価のフェノール化合物とホルムアルデヒドを反応させて得られるノボラック樹脂などがある。多官能フェノール化合物は臭素等のハロゲンで置換されていてもよい。硬化剤の使用量は、シリコン重合体の熱硬化性官能基1当量に対して、0.2~1.5当量使用することが好ましく、0.5~1.2当量使用することが特に好ましい。硬化物と金属との接着性を向上させるためにはエポキシ樹脂用硬化剤にアミン化合物を含むことが好ましく、また、硬化剤が過剰に含まれていることが好ましい。このアミン化合物は接着性補強剤として作用するものであり、具体例については後に記載する。耐熱性などの他の特性と接着性とのバランスを考慮すると、アミン化合物を含む硬化剤をシリコン重合体の熱硬化性官能基1当量に対して1.0~1.5当量用いることが好ましく、熱硬化性官能基1当量に対して1.0~1.2当量用いることが特に好ましい。

【0044】また、硬化剤とともに硬化促進剤を加えてもよい。例えば熱硬化性官能基がエポキシ基の場合には、イミダゾール化合物などが一般に使用されており、本発明においてもこれを用いることができる。硬化促進剤として用いられるイミダゾール化合物の具体例としてはイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル

-4-メチルイミダゾール2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、4,5-ジフェニルイミダゾール、2-メチルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリン、2-ウンデシルイミダゾリン、2-ヘプタデシルイミダゾリン、2-イソプロピルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾリン、2-イソプロピルイミダゾリン、2,4-ジメチルイミダゾリン、2-フェニル-4-メチルイミダゾリン等が挙げられる。硬化促進剤の十分な効果を得るためには、シリコン重合体100重量部に対して0.01重量部以上使用することが好ましく、熱膨張率や伸び等の観点から10重量部以下が好ましい。

【0045】熱硬化性シリコン重合体含有する樹脂組成物には必要に応じて両末端シリル基変性エラストマを加えることができる。樹脂組成物に両末端シリル基変性エラストマを加えることで樹脂硬化物の破断応力が大きくなり、取り扱い性が向上する。本発明における両末端シリル基変性エラストマとは、重量平均分子量が3000~10万程度の長鎖状エラストマであり、主鎖の両末端にアルコキシシリル基を有する。エラストマの主鎖については特に制限はなく、ポリイソブチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリプロピレンオキシドなどのポリエーテル、ブタジエンゴム又はアクリルゴム等の主鎖骨格を有するエラストマが利用できる。アルコキシシリル基はSi元素に1~3個のアルコキシ基が結合したものでよく、Si元素に結合したアルコキシ基の炭素数は1~4であることが好ましい。両末端シリル基変性エラストマとしては、例えばSAT200（両末端シリル基変性ポリエーテル、鐘淵化学工業株式会社製商品名）、EP103S、EP303S（両末端シリル基変性ポリイソブチレン、鐘淵化学工業株式会社製商品名）等を用いることができる。両末端シリル基変性エラストマの配合量は、シリコン重合体100重量部に対して0.1~30重量部であることが好ましい。0.1重量部未満では配合することによる効果が現れにくく、30重量部を越えると熱膨張率が大きくなる傾向がある。

【0046】シリコン重合体含有樹脂を形成する樹脂組成物には、前記熱硬化性シリコン重合体に換えて、熱硬化性シリコン重合体とエポキシ基を持つシリコンオイル（本発明において、エポキシ変性シリコンオイルと記載する）とを併用することもできる。例えば、本発明の熱硬化性シリコン重合体100重量部に換えて、本発明の熱硬化性シリコン重合体50重量部とエポキシ変性シリコンオイル50重量部を併用することができる。熱硬化性シリコン重合体とエポキシ変性シリコンオイルの合計100重量部中に熱硬化性シリコン重合体が0.1重量部以上含まれていることが好ま

しく、熱膨張率、伸び、破断応力の観点から、熱硬化性シリコン重合体が5重量部以上含まれていることが特に好ましい。熱硬化性シリコン重合体が0.1重量部未満の場合は無機充填剤の分散性が低下する傾向がある。熱硬化性シリコン重合体とエポキシ変性シリコンオイルの配合比は熱膨張係数と伸びの値から、目的に応じて決めることができる。すなわち、熱硬化性シリコン重合体の配合比が大きいくほど熱膨張係数が小さくなり、エポキシ変性シリコンオイルの配合比を増やすことで伸びの値を大きくすることができる。ここで、エポキシ変性シリコンオイルとは側鎖にエポキシ基を含む官能基を有する鎖状ポリシロキサン化合物であり、25℃における粘度が $10^{-2} \sim 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の範囲にあるものである。なお、本発明における粘度は東京計器(株)製EMD型粘度計を用いて、25℃で測定した。エポキシ変性シリコンオイルのエポキシ当量は150～5000であることが好ましく、300～1000であることが特に好ましい。

【0047】熱硬化性シリコン重合体に換えて熱硬化性官能基を含まないシリコン重合体(本発明において、非熱硬化性シリコン重合体と記載する。)とエポキシ変性シリコンオイルを併用することもできる。また、非熱硬化性シリコン重合体と熱硬化性シリコン重合体を併用してもよい。非熱硬化性シリコン重合体を用いる場合には、非熱硬化性シリコン重合体の配合量は、エポキシ変性シリコンオイルとシリコン重合体の合計100重量部に対して30重量部以下であることが好ましい。非熱硬化性シリコン重合体が30重量部を越える場合は樹脂硬化物の伸びの値が低下する傾向がある。

【0048】ここで、非熱硬化性シリコン重合体とは、2官能性シロキサン単位( $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ )、3官能性シロキサン単位( $\text{RSiO}_{3/2}$ ) (式中、Rは有機基であり、シリコン重合体中のR基は互いに同一であってもよいし、異なってもよい。)及び4官能性シロキサン単位( $\text{SiO}_{4/2}$ )から選ばれる少なくとも1種類のシロキサン単位を含有し、末端に水酸基と反応する官能基を1個以上有するものである。重合度は2～7000が好ましく、さらに好ましい重合度は2～100、特に好ましい重合度は2～70である。前記Rとしては、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基等の芳香族基などがある。水酸基と反応する官能基としては、シラノール基、炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数1～4のアシルオキシ基、塩素等の臭素以外のハロゲン等がある。

【0049】このような非熱硬化性シリコン重合体は、前記一般式(II)で表されるシラン化合物を加水分解、重縮合させて得ることができ、例えば、前記の4官能性シラン化合物、3官能性シラン化合物、2官能性シラン化合物などを用いて合成される。非熱硬化性シリ

コン重合体の合成に用いられる前記一般式(II)で表されるシラン化合物としては、4官能性シラン化合物又は3官能性シラン化合物が必須成分として用いられ、2官能性シラン化合物は必要に応じて適宜使用される。特に、4官能性シラン化合物としてはテトラアルコキシシランが好ましく、3官能性シラン化合物としてはモノアルキルトリアルコキシシランが好ましく、2官能性シラン化合物としてはジアルキルジアルコキシシランが好ましい。シラン化合物の使用割合は、好ましくは、4官能性シラン化合物又は3官能性シラン化合物15～100モル%及び2官能性シラン化合物を0～85モル%が好ましく、4官能性シラン化合物または3官能性シラン化合物の1種以上を20～100モル%及び2官能性シラン化合物を0～80モル%がより好ましい。また、特に、4官能性シラン化合物を15～100モル%、3官能性シラン化合物0～85モル%及び2官能性シラン化合物0～85モル%の割合で使用することが好ましく、4官能性シラン化合物を20～100モル%、3官能性シラン化合物を0～80モル%と、2官能性シラン化合物を0～80モル%の割合で使用することがより好ましい。加水分解・重縮合反応の触媒及び溶剤は熱硬化性シリコン重合体を製造する際の加水分解・重縮合反応と同様のものを適用することができる。非熱硬化性シリコン重合体の製造は条件、配合を調整してゲル化しないように行われる。非熱硬化性シリコン重合体は、完全硬化又はゲル化していないが、3次元架橋しているものであり、3次元架橋は、例えば、反応溶媒に溶解する程度に制御される。このために、非熱硬化性シリコン重合体の製造、保管及び使用に際し、温度は、常温以上200℃以下であることが好ましく、150℃以下であることがより好ましい。

【0050】熱硬化性シリコン重合体又は非熱硬化性シリコン重合体と、エポキシ変性シリコンオイルとを併用する場合において、シリコン重合体成分として非熱硬化性シリコン重合体のみを用いた場合と比較し、熱硬化性シリコン重合体を含む場合は熱膨張率、伸び、破断応力の観点から好ましく、シリコン重合体成分として熱硬化性シリコン重合体のみを用いることが特に好ましい。

【0051】シリコン重合体含有樹脂を形成する樹脂組成物には、金属箔との接着性を高め、樹脂硬化物と金属箔との引き剥がし強度を高めるために、必要に応じて接着性補強材を加えることができる。接着性補強材としてはアミノ基や水酸基などの反応性官能基を複数持つ化合物を用いることができ、反応性官能基を複数持つアミン化合物が好ましい。反応性官能基を複数持つアミン化合物としては、例えば、m-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノベンズアニリド、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジメチルビフェニル等の分子内に複数のアミノ基を持つ化合物やジシアンジアミドなどの、分子内に

複数の活性N-H基を有する化合物、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノフェノール等の分子内にアミノ基と水酸基を併せ持つ化合物などを用いることができる。接着性補強材の配合量はシリコン重合体100重量部に対して0.01~9重量部であることが好ましく、0.1~6重量部であることが特に好ましい。0.01重量部未満の場合は配合による効果が現れにくく、また、9重量部を越える場合は、硬化物の耐熱性が低下する傾向がある。

【0052】前記樹脂組成物は、溶剤に溶解しない分散させて樹脂ワニスとし、印刷などによってこの樹脂ワニスからなる樹脂層を基板表面に部分的に設けて、乾燥させ、本発明の基板を作製することができる。なお、ここでの乾燥とは、溶剤が除去され、室温での流動性がなくなることをいう。

【0053】ワニス化の溶剤は、シリコン重合体の合成に続いて、樹脂組成物の調整を行う場合、シリコン重合体の合成に用いた溶剤と同じものを使用することが作業効率の観点から好ましい。溶剤としては、メタノール、エタノールなどのアルコール系溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶剤、N、N-ジメチルホルムアミドなどのアミド系溶剤、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶剤、酢酸エチルなどのエステル系溶剤、ブチロニトリルなどのニトリル系溶剤等が好ましく使用される。また、これら溶剤の数種類を併用した混合溶剤を用いることもできる。

【0054】基板表面に部分的に樹脂ワニスを用いてなる樹脂層を設ける方法の例として、スクリーン印刷等の印刷が挙げられる。スクリーン印刷による場合は樹脂ワニスの粘度を10~200Pa・s(EMD型粘度計、25℃)に調整することが好ましく、15~100Pa・sに調整することが特に好ましい。溶剤の量によって濃度を変えて樹脂ワニスの粘度を調整することができる。

【0055】基板としては金属板、樹脂成形体、樹脂シート、紙・有機繊維・無機繊維等の繊維基材を樹脂に含浸・硬化させた基板、繊維基材を樹脂に含浸硬化させた基板上の片面又は両面に導体パターンを設けた配線板、複数の配線板をプリプレグ等を介して積層した多層配線板、ビルドアップ工法で多層化された多層配線板などが挙げられる。配線板や多層配線板を基板として用いることで、低熱膨張率などの特殊な特性を有するシリコン重合体含有樹脂を基板の必要箇所に備えた配線板とすることができる。特に、基板としてガラス基材エポキシ樹脂基板や紙基材フェノール樹脂基板などの汎用基板を用いることで、必要箇所に優れた特性を有する部材を備えた安価な基板とすることができる。

【0056】前記樹脂組成物からなる樹脂シートを基板

表面に部分的に貼り付けて熱圧着し、本発明の基板を作製することができる。ここで、樹脂シートは樹脂ワニスの濃度を調整し、離型性のキャリアフィルムなどに塗布して乾燥炉内で80~200℃の範囲で乾燥させることにより作製することができる。貼り付ける方法としては必要な大きさに切断した樹脂シートを直接積層し、熱圧着等によって直接貼り付ける方法や、切断したシートを接着剤を介して貼り付ける方法によることができ、相手材となる基板の種類によっていずれかの方法を選ぶことができる。直接貼り付けた場合にも必要とされる接着性が得られる場合には、製造コスト等の観点から、直接貼り付ける方法によることが好ましい。また、熱圧着は温度80~200℃、圧力0.1~15MPa、時間0.1~120分間の条件で行うことが好ましい。

【0057】以上のような樹脂ワニスや樹脂シートを用いて作製した基板の、シリコン重合体含有樹脂上に電子部品との接続に用いる端子等の導体パターンを設けてもよい。導体パターンは、シリコン重合体含有樹脂上に金属箔を積層・一体化し、不要な金属をエッチング除去して導体パターンを形成する方法や、メッキなどで樹脂上の必要な箇所にのみ導体パターンを形成する方法によって設けることができる。

【0058】金属箔付き樹脂シートを基板表面に部分的に貼り付けて、回路加工を施す方法や、配線付き樹脂シートを基板表面に部分的に貼り付ける方法によって、端子等の導体パターンが設けられたシリコン重合体含有樹脂を基板表面に部分的に有する基板とすることもできる。

【0059】ここで、金属箔付き樹脂シートは前記樹脂シートを金属箔に積層して作製することができる。また、樹脂組成物を溶剤に溶解しない分散させて濃度を調整し、金属箔に塗布して乾燥炉内で80~200℃の範囲で乾燥させることにより、金属箔付き樹脂シートとすることもできる。また、金属箔付き樹脂シートから金属の不要部分をエッチング除去することで、配線付き樹脂シートとすることができる。

【0060】前記金属箔付き樹脂シートを基板表面に部分的に貼り付けて熱圧着し、金属箔付き樹脂シートに由来する金属の不要部分をエッチング除去して、シリコン重合体含有樹脂の表面にも回路パターンを有する基板を作製することができる。熱圧着は温度80~200℃、圧力0.1~15MPa、時間0.1~120分間の条件で行うことが好ましい。また、前記配線付き樹脂シートを同様の方法で基板表面に部分的に熱圧着することによって、シリコン重合体含有樹脂に導体パターンが埋め込まれたシリコン重合体含有樹脂を有する基板とすることができる。

【0061】以上のようにして得られた基板のシリコン重合体含有樹脂上に半導体チップ等の電子部品をフリップチップ方式などの面実装方式で搭載し、プリント回

路板とすることができる。

【0062】

【実施例】（参考例）攪拌装置、コンデンサ及び温度計を備えたガラスフラスコに、テトラメトキシシラン（東京化成工業株式会社製）を20g、ジメトキシジメチルシラン（東京化成工業株式会社製）を60g、ジメトキシメチルシラン（東京化成工業株式会社製）を67g、合成溶剤としてメタノール（東京化成工業株式会社製）を37g配合した溶液に、合成触媒としてマレイン酸を1.5g、蒸留水を50g配合して80℃で2時間攪拌した後、アリルグリシジルエーテル（東京化成工業株式会社製）を72gと塩化白金酸塩（2重量%イソプロピルアルコール溶液）を0.2g添加し、更に4時間攪拌してエポキシ変性のシリコン重合体、を合成した。得られたシリコン重合体のシロキサン単位の重合度は65であった（GPCによって標準ポリスチレンの検量線を利用して測定した数平均分子量から換算、以下同じ）。

【0063】（実施例1）攪拌装置、コンデンサ及び温度計を備えたガラスフラスコに、前記参考例と同様の方法で合成したシリコン重合体の固形分100重量部に対してシリカ粉末（製品名：SO-25R、平均粒径：0.5 $\mu$ m、株式会社アドマテックス製）450重量部と希釈溶剤としてメタノールを202重量部配合し、80℃で1時間攪拌した後、室温まで冷却し、シリコン重合体の固形分100重量部に対してテトラプロモビスフェノールAを78重量部と2-エチル-4-メチルイミダゾール3重量部を配合し、室温で1時間攪拌して樹脂ワニスを調製した。この樹脂ワニスの硬化物の熱膨張係数は $2.2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ であり、伸びは3.1%であった。

【0064】なお、本発明において、樹脂硬化物の熱膨張係数及び伸びの測定には、厚さ50 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレートフィルムをキャリアフィルムとして、接着剤ワニスを加熱乾燥後の厚さが50 $\mu$ mとなるようにナイフコートにより塗工し、170℃・2時間の条件で加熱・硬化させ、キャリアフィルムを取り外して、樹脂シートを作製し、これを試料として用いた。熱膨張率は、熱機械分析（TMA：MAC SCIENC E社製TMA）により引張モードで測定した。伸びは、幅10mm×長さ80mm、厚み50 $\mu$ mのフィルムを試料として用いて、引張試験機（島津製作所オートグラフAG-100C）により、測定条件をチャック間距離：60mm、引張速度：5mm/minとして、引張試験で測定した。

【0065】前記樹脂ワニスを、厚さ18 $\mu$ mの片面粗

化銅はくの粗化面側に、加熱乾燥後の樹脂シートの厚さが50 $\mu$ mとなるようにナイフコートにより塗工し、温度130℃で10分間加熱乾燥し、銅箔付樹脂シートを作製した。次に、銅箔付樹脂シートを半導体チップの搭載面と同サイズに切断して、紙基材フェノール樹脂片面銅張積層板（全体の厚さ0.8mm、銅層の厚さ18 $\mu$ m、MCL-437F：日立化成工業株式会社製商品名）の銅箔の不要部分をエッチングにより取り除いた配線板上に積層・一体化し、シリコン重合体含有樹脂上の銅箔付樹脂シートに由来する銅層に回路加工を施すことによって接続端子（導体パターン）を作成して、基板（図1）とした。こうして作製された基板のシリコン重合体含有樹脂に半田バンプ付半導体チップを設置した後、288℃、30秒間、半田リフローすることにより半導体チップのバンプと樹脂シート上の接続端子を接続し、プリント回路板（図2）とした。

【0066】（実施例2）シリコン重合体の固形分100重量部に対して、シリカ粉末（商品名：SO-25R、平均粒径：0.5 $\mu$ m、株式会社アドマテックス製）の配合量を900重量部、メタノールの配合量を250重量部に変えた以外は実施例1と同様にして樹脂ワニスを調製した。この樹脂ワニスの硬化物の熱膨張係数は $1.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ であり、伸びは2.2%であった。この樹脂ワニスをを用いて、実施例1と同様にしてプリント回路板を作製した。

【0067】（実施例3）シリコン重合体の固形分100重量部に対して、シリカ粉末（商品名：SO-25R、平均粒径：0.5 $\mu$ m、株式会社アドマテックス製）の配合量を1300重量部、メタノールの配合量を490重量部に変えた以外は実施例1と同様にして樹脂ワニスを調製した。この樹脂ワニスの硬化物の熱膨張係数は $1.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ であり、伸びは1.2%であった。この樹脂ワニスをを用いて、実施例1と同様にしてプリント回路板を作製した。

【0068】（比較例）厚さ0.8mmの紙基材フェノール樹脂片面銅張積層板に接続端子を作成し、その上に半田バンプ付半導体チップを設置した後、288℃、30秒間、熱による半田リフローすることにより半導体チップのバンプと樹脂シート上の接続端子を接続した。

【0069】（接続信頼性の検査法）接続状態（リフロークラックの有無）の検査結果を表1に示す。リフロークラックの無かったものを○とし、クラックが見られたものを×とした。

【0070】

【表1】

表1. 接 続 信 頼 性

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例
接続状態	○	○	○	×

【0071】表1に示すように、半導体チップを搭載する部分に本発明の樹脂シートを使用することで、紙基材フェノール樹脂銅張積層板のような、安価な基板を用いても、実装部位にシリコン重合体含有樹脂を設けることによって半導体チップを搭載することが可能となる。

【0072】

【発明の効果】本発明では、基板上の基板表面の部品を実装する位置等の特定部位に、目的に応じた熱膨張率、伸び等の特性を有する樹脂を配設することによって、特定部位に優れた応力緩和性などを付与した基板を提供することができる。

【0073】これによって、マザーボード用基板等の安価な基板上に半導体チップなどの電子部品を搭載することが可能であり、かつ接続信頼性に優れたシリコン重合体含有樹脂を備えた基板を提供することが可能とな

る。このシリコン重合体含有樹脂を備えた基板は電機製品のさらなる小型化に伴う電子部品搭載密度の高度化要求に対応するものである。

【図面の簡単な説明】

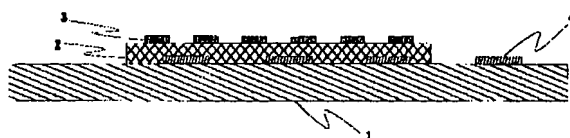
【図1】本発明の、基板の一実施例を示す断面図である。

【図2】本発明の、プリント回路板の一実施例を示す断面図である。

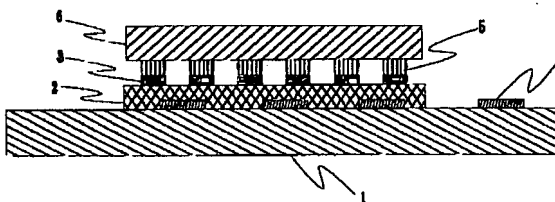
【符号の説明】

1. 紙基材フェノール樹脂基板
2. シリコン重合体含有樹脂
3. 接続端子（導体パターン）
4. 回路導体
5. ハンダ
6. 半導体チップ

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 齊藤 哲也  
茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成  
工業株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 5E336 AA04 BB03 BB16 BC32 CC34  
CC58 EE03 GG01  
5E346 AA12 CC03 CC08 CC09 CC32  
DD02 DD03 DD12 DD32 HH16

JP2003070083

**Title:**  
**KEYLESS ENTRY SYSTEM**

**Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a keyless entry system which can reduce the mean current consumption of an intermittent reception system. **SOLUTION:** This system has a transmitter 20, which modulates and transmits a binarized pulse signal including a start bit and a unique identification code as a user operates, a reception part (receiver) 12 which demodulates and receives the binarized pulse signal from the transmitter 20, and a control part 11 which decides the identification code received by the reception part 12 and a registered code stored in a storage part 14 and outputs an output signal for performing specific operation, that the user intends when both the codes match each other; the control part 11 places the reception part 12 in a power supply state where the binarized pulse signal can be received at specific time intervals. In this power supply state, the start bit is decided a plurality or number of times at specific time intervals, and when the start bit is decided, specific bit errors are allowed.



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-70083

(P2003-70083A)

(43) 公開日 平成15年3月7日(2003.3.7)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	チーミング* (参考)
H 0 4 Q 9/14		H 0 4 Q 9/14	J 2 E 2 5 0
B 6 0 R 25/00	6 0 6	B 6 0 R 25/00	6 0 6 5 K 0 4 8
E 0 5 B 49/00		E 0 5 B 49/00	K
H 0 4 Q 9/00	3 0 1	H 0 4 Q 9/00	3 0 1 B

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-256310(P2001-256310)

(22) 出願日 平成13年8月27日(2001.8.27)

(71) 出願人 000231512

日本精機株式会社

新潟県長岡市東蔵王2丁目2番34号

(72) 発明者 田村 繁明

新潟県長岡市東蔵王2丁目2番34号 日本  
精機株式会社内

Fターム(参考) 2E250 AA21 BB08 BB35 DD06 FF24

FF36 HH01 JJ03 KK03 LL01

TT03

5K048 AA06 AA16 BA42 BA53 DB01

DC01 EA14 EA16 EB02 FA09

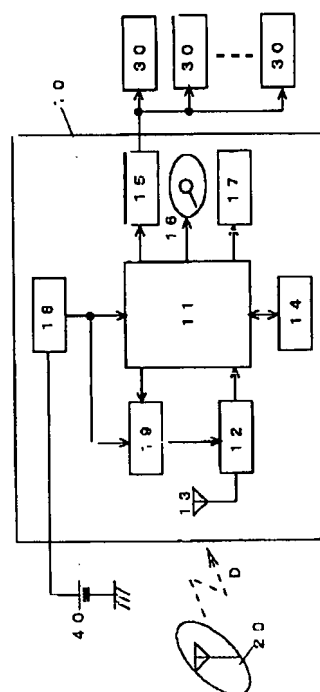
HA04 HA06

(54) 【発明の名称】 キーレスエントリーシステム

(57) 【要約】

【課題】 間欠受信方式における平均消費電流の低減が図れるキーレスエントリーシステムを提供する。

【解決手段】 使用者の操作により少なくともスタートビット及び固有の識別コードを含む2値化パルス信号を変調し送信する送信機20と、送信機20からの前記2値化パルス信号を復調し受信する受信部(受信機)12と、受信部12で受信した前記識別コードと記憶部14に記憶される登録コードとを判定し、前記両コードが一致したときに前記使用者が意図する所望動作を行わせるための出力信号を出力する制御部11とを有し、制御部11は、受信部12を所定時間毎に前記2値化パルス信号を受信可能な電源供給状態とし、この電源供給状態において、前記スタートビットの判定を所定時間毎に複数回に分割して行い、かつこの判定の時に所定のビット誤りを許容する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 使用者の操作により少なくともスタートビット及び固有の識別コードを含む2値化パルス信号を変調し送信する送信機と、前記送信機からの前記2値化パルス信号を復調し受信する受信機と、前記受信機で受信した前記識別コードと記憶部に記憶される登録コードとを判定し、前記両コードが一致したときに前記使用者が意図する所望動作を行わせるための出力信号を出力する制御部とを有し、前記制御部は、前記受信機を所定時間毎に前記2値化パルス信号を受信可能な電源供給状態とし、この電源供給状態において、前記スタートビットの判定を所定時間毎に複数回に分割して行い、かつこの判定の時に所定のビット誤りを許容することを特徴とするキーレスエントリーシステム。

【請求項2】 前記制御部は、前記スタートビットの判定を所定時間毎にその間に受信したスタートビット全体に対して行うことを特徴とする請求項1に記載のキーレスエントリーシステム。

【請求項3】 前記制御部は、前記スタートビットの判定を所定時間毎に新たに受信したスタートビットに対して行うことを特徴とする請求項1に記載のキーレスエントリーシステム。

【請求項4】 前記制御部は、前記所定時間毎に受信すべき正規ビットの総数を設定値として予め定め、この設定値により前記ビットの誤りの許容率を決めてなることを特徴とする請求項1に記載のキーレスエントリーシステム。

【請求項5】 前記制御部は、前記所定時間毎に受信すべき正規ビットの連続数を設定値として予め定め、この設定値により前記ビットの誤りの許容率を決めてなることを特徴とする請求項1に記載のキーレスエントリーシステム。

【請求項6】 前記制御部は、前記所定時間毎に受信すべき正規ビットの総数と連続数とを予め設定値として定め、この設定値により前記ビットの誤りの許容率を決めてなることを特徴とする請求項1に記載のキーレスエントリーシステム。

【請求項7】 前記設定値は、所定時間毎に可変した値を予め定めおくことを特徴とする請求項4、請求項5及び請求項6の何れかに記載のキーレスエントリーシステム。

【請求項8】 前記設定値は、前の受信状態に応じて自動的に可変することを特徴とする請求項4、請求項5及び請求項6の何れかに記載のキーレスエントリーシステム。

【請求項9】 前記制御部は、複数回の判定のうち所定の判定回数からリトライ処理を行うことを特徴とする請求項1に記載のキーレスエントリーシステム。

【請求項10】 前記受信機は、各種表示を行うメータユニットに設けたことを特徴とする請求項1に記載のキ

ーレスエントリーシステム。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば四輪車両（以下、車両）に搭載されるキーレスエントリーシステムに関する。

【0002】

【従来の技術】例えば特開平8-289372号公報には、車両に使用される微弱電波を用いたワイヤレス式のキーレスエントリーシステムが開示されている。

【0003】これは、運転者等の使用者の操作により携帯式の電子キーとして構成された送信機が出力する識別コードを含む信号を車両に設けた受信機で受信し、正常と判断した場合には、車両のドアロックの開閉操作等の被制御部で前記使用者が意図した所望動作を制御するものである。

【0004】かかるキーレスエントリーシステムにおいて、受信機の電源は、車両に搭載されているバッテリーであることから、車両停車中におけるバッテリーの消費を抑えるために、受信機の消費電流を少なくすることが望まれている。

【0005】例えば、車両停車中における受信機の消費電流を少なくするために、受信機の電源を所定の短時間 $t_1$ だけオン状態にして送信機からの信号の有無を確認し、前記信号を受信するに必要な時間 $t_2$  ( $t_2 > t_1$ ) だけ電源をオン状態として受信モードとするとともに、時間 $t_1$ 経過後に電源をオフ状態として所定の時間 $t_3$  ( $t_3 > t_1$ ) は電源を供給しない待機モードとし、その時間 $t_3$ 経過後に再び電源を時間 $t_1$ だけオン状態として送信機からの信号の有無を確認するという「間欠受信方式」がある。

【0006】この間欠受信方式を採用したキーレスエントリーシステムでは、受信機の電源オン時間 $t_1$ とオフ時間 $t_3$ との繰返しにより受信機へ電源が供給されるため、受信機の平均消費電流が抑えられるという利点があるが、平均消費電流を一層低減させる場合には、時間 $t_1$ を短縮または時間 $t_3$ を伸長させなければならない。しかしながら送信機からの信号に含まれている信号の開始部分を表す所謂スタートビットを確実に受信するためのある程度の時間が必要であって短縮には限度があり、余りに短い時間で判断しようとすると、周囲のノイズを拾ってこれをスタートビットと判断して受信機の電源オン時間が $t_1 + t_2$ まで延びてしまい、結局のところ平均消費電流が多くなることがある。また時間 $t_3$ を長くすると前記スタートビットを含む信号を検出するまでの時間が延びてしまい、応答性を損なうこととなる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】このような問題に着目して、短い時間でスタートビットの有無を判断しながら、ノイズによるスタートビットとの誤判断による電源

オン時間の伸長を抑えることを意図したものと、例えば特開平10-155187号公報には、受信機が所定の時間毎にスタートビットを受信する受信状態となり、この受信状態においたスタートビットを受信したと判断したら信号全体の受信可能な時間まで受信状態を延長する構成が開示されており、これによれば、短い時間でスタートビットの有無を判断しながら、ノイズによる受信時間の延長をできるだけ少なくして、受信機の平均消費電流を少なくすることができる旨示されている。

【0008】しかしながら、斯かる構成にあっても、最低限スタートビットを受信する時間（前記実施例ではスタートビットとして4ビットを受信するために10ミリ秒を設定している）が必要とされており、本発明は、この点に着目してなされたものであって、一層の時間短縮を実現することにより平均消費電流の低減を可能とする受信機を有するキーレスエントリースシステムの提供を目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するため、本発明のキーレスエントリースシステムは、請求項1に記載のように、使用者の操作により少なくともスタートビット及び固有の識別コードを含む2値化パルス信号を変調し送信する送信機と、前記送信機からの前記2値化パルス信号を復調し受信する受信機と、前記受信機で受信した前記識別コードと記憶部に記憶される登録コードとを判定し、前記両コードが一致したときに前記使用者が意図する所望動作を行わせるための出力信号を出力する制御部とを有し、前記制御部は、前記受信機を所定時間毎に前記2値化パルス信号を受信可能な電源供給状態とし、この電源供給状態において、前記スタートビットの判定を所定時間毎に複数回に分割して行い、かつこの判定の時に所定のビット誤りを許容することを特徴とする。

【0010】また、請求項2に記載のように、前記制御部は、前記スタートビットの判定を所定時間毎にその間に受信したスタートビット全体に対して行うことを特徴とする。

【0011】また、請求項3に記載のように、前記制御部は、前記スタートビットの判定を所定時間毎に新たに受信したスタートビットに対して行うことを特徴とする。

【0012】また、請求項4に記載のように、前記制御部は、前記所定時間毎に受信すべき正規ビットの総数を設定値として予め定め、この設定値により前記ビットの誤りの許容率を決めてなることを特徴とする。

【0013】また、請求項5に記載のように、前記制御部は、前記所定時間毎に受信すべき正規ビットの連続数を設定値として予め定め、この設定値により前記ビットの誤りの許容率を決めてなることを特徴とする。

【0014】また、請求項6に記載のように、前記制御

部は、前記所定時間毎に受信すべき正規ビットの総数と連続数を予め設定値として定め、この設定値により前記ビットの誤りの許容率を決めてなることを特徴とする。

【0015】また、請求項7に記載のように、前記設定値は、所定時間毎に可変した値を予め決めておくことを特徴とする。

【0016】また、請求項8に記載のように、前記設定値は、前の受信状態に応じて自動的に可変することを特徴とする。

【0017】また、請求項9に記載のように、前記制御部は、複数回の判定のうち所定の判定回数からリトライ処理を行うことを特徴とする。

【0018】また、請求項10に記載のように、前記受信機は、各種表示を行うメータユニットに設けたことを特徴とする。

【0019】

【発明の実施の形態】図1は、本発明の実施の形態に係り、10は各種の電装ユニットを内蔵すると共に後述する送信機からの識別コードを含む信号を受信する受信機を兼ねるメータユニット、11はメータ処理とキーレス処理とを兼用するマイコン等からなる制御部、12は携帯用の送信機20からの信号Dをアンテナ13を介して受信する受信部（受信機）、14は前記識別コード等を記憶するEEPROM等の記憶素子からなる記憶部、15は制御部11からの命令、例えば所定の動作を行わせる出力信号に基づいてドアロックモータ等の駆動ユニット30を駆動する駆動部、16は走行速度やエンジン回転数等の走行情報をアナログ計器の指針指示にて表示する第1の計器類（電装ユニット）、17は複数桁のデジタル数字もしくはこれに類する意匠にて表示する第2の計器類（電装ユニット）であって、例えば、6桁のデジタル数字に類する日の字状セグメントから成る走行距離計（オドメータ）又は区間距離計（トリップメータ）を用いている。

【0020】また、メータユニット10には、車載バッテリ40からの電圧を所定のレベルに変換して制御部11や受信部12へ供給する電源部18が内蔵または外付けにて付設され（図1では内蔵タイプを示している）、この電源部18からの電源供給を後述する所定の方法にてオン状態（電源供給状態）とオフ状態（電源遮断状態）との切替制御を行うオンオフ切替部19が設けられており、このオンオフ切替部19の前記切替制御は、制御部11に予め設定されているプログラムにより行われるもので、このオンオフ切替部19により受信部12への電源供給が制御されて、前記オン状態の場合には電源部18から電源が供給されることにより受信部12を前記信号が受信可能な受信モードとし、前記オフ状態の場合には電源部18から電源が遮断されることにより受信部12を前記信号が受信不可能な待機モードとし、これ

により受信部12における「間欠受信方式」を実現する。

【0021】送信機20から送られるコード情報である信号Dを構成する各ビットは、通常2値化パルス信号にて構成されており、例えば前述した従来技術である特開平10-155187号公報の図4（同公報の段落番号0023参照）で示されているようなパルス信号が用いられている。また、信号Dのデータ構成は、同公報の図5（同公報の段落番号0024参照）で示されているようなスタートビットを複数個含む同期フレームと、受信機10で記憶している識別コードと同じ内容の識別コードを照合コードとして持ち、その他車種コードやメーカーコード等の各種コードを含むデータフレームとから構成されている。本実施例では、従来技術との比較を容易とするため、以下の説明における信号Dとして前記公報と同じ2値化パルス信号及びデータ構成を用いる。

【0022】図2において、期間T10は、オンオフ切換部19が受信部12へ電源部18からの電源を供給した後に、受信部12が安定するために必要な待機時間である。期間T20～T22は、T10経過後に受信部12での信号Dの受付を開始してスタートビットの有無を複数回に分割判定する時間であり、期間T10と合わせて受信モードの時間を構成する。期間T20は、スタートビットの全部を受信するのではなく、スタートビットの一部、例えば2ビットを確実に受信するに必要な時間である。実際には、送信機20からの信号Dは非同期であるため、3ビット分の時間が必要とされる。同様に期間T21は、例えば4ビットを確実に受信するに必要な時間である。期間T22は、例えば8ビットを受信するに必要な時間である。期間T40は、オンオフ切換部19により電源部18からの受信部12への電源供給が遮断される時間であって、待機モードの時間である。期間T31～T33は、期間T22に継続してスタートビットの判定を行うものであり、リトライ処理を実施しているための時間は可変である。尚、図2における○×の数はビット数を示す。

【0023】この様に受信部12への電源供給は、期間T10+T2X+T3Xからなるオン状態と、期間T40からなるオフ状態を交互に繰り返しており、この期間T10+T2X+T3X+T40の合計時間よりも長い時間となるように信号Dのスタートビットを含む同期フレームは設定されている。期間T50は、データフレームを受信する時間である。

【0024】次に期間T20～T22における正規ビットの受信総数（ビット誤り）の許容例について説明する。尚、○は受信ビット、×は非受信ビットを示す。

【0025】期間T20は、正規ビットを1ビット以上受信することを判定条件とし、同様に期間T21は、3ビット以上、期間T22は、7ビット以上受信することを判定条件とする。

【0026】前記判定条件としては、ビット誤りの許容率によって判定することが可能である。前記許容率は、下記式によって示されるように、所定時間T内に受信するビット数をnとした場合に、このビット数nにおけるビット誤りの割合である。

$$\text{ビット誤りの許容率} = (n - m) / n$$

n：所定時間T内に受信するビット数

m：所定時間T内に受信する正規ビット数

【0027】従って、期間T20での正規ビットを1ビット以上受信することを判定条件とする場合の許容率は、50%（ $((2-1)/2) * 100$ ）であり、また、期間T21での3ビット以上受信することを判定条件とする場合の許容率は、25%（ $((4-3)/4) * 100$ ）であり、期間T22での7ビット以上受信することを判定条件とする場合の許容率は、12.5%（ $((8-7)/8) * 100$ ）である。

【0028】図2(a)では、A点において、期間T20に正規ビットを1ビット受信出来なかったため期間T40へ移行して待機モードとなっている。B点において、期間T20に正規ビットを1ビット受信したのでT21へ移行している。ただし、T21に正規ビットを3ビット受信出来なかったためT40へ移行して待機モードとなっている。同様にC点においては、T22に正規ビットを7ビット受信出来なかったため、T40へ移行して待機モードとなっている。

【0029】T20～T30の判定条件をまとめると、図3のようになる。

【0030】図2(b)では、T22に正規ビットを7ビット受信出来たためT31へ移行している。T31の判定条件は例として8回連続で正規ビットを受信することとする。ただし、ビット誤りの許容例としてリトライを2回実施するものとする。この例では、T31においてリトライすることなく、正規ビットを8回連続で受信している。この時点でスタートビットの受信を完了し（正規のスタートと判定し）、T50のデータフレームの受信へ移行する。

【0031】図2(c)は、T32においてリトライを2回行い、正規ビットを8回連続で受信し、T50へ移行している。

【0032】図2(d)は、T33においてリトライを2回行ったが正規ビットを8回連続で受信出来ず、T40へ移行している。

【0033】次に図4を用いて本発明の他の実施形態について説明する。

【0034】図4において、期間T60、T60'、T60''は、いずれもスタートビットを4ビット受信可能な時間である。ただし、それぞれ判定条件は異なる（ビット誤りの許容例）。図4(a)においては、T60は2回連続で正規ビットを受信することが条件である。D点ではこの条件を満たせずT40へ移行している。T6

0'は正規ビットが2回連続かつ総数が3ビット以上が条件である。E点ではこの条件を満たせず、T40へ移行している。T60'は正規ビットの総数が4ビット以上が条件である。F点ではこの条件を満たせず、T40へ移行している。

【0035】図4(b)は、これらの条件を満足しT50へ移行した例である。

【0036】図4(c)は、前回の判定結果を基に判定条件を緩和する例である。G点の判定で条件を満たさなかったがその前のT60、T60'の条件を満たしている。そこで、H点では判定条件をT60'→T60'に緩和したものである。その結果、T50へ移行している。

【0037】同様に図4(d)は、一連のスタートビットの判定処理の中で、前の判定結果を基にして判定条件を緩和する例である。J点でその前のT60、T60'で1ビットの誤りもなかったのでT60'→T60'に緩和したものである。その結果、T50へ移行している。

【0038】斯かる構成のキーレスエントリーシステムは、使用者の操作により少なくともスタートビット及び固有の識別コードを含む2値化パルス信号を変調し送信する送信機20と、送信機20からの前記2値化パルス信号を復調し受信する受信部(受信機)12と、受信部12で受信した前記識別コードと記憶部14に記憶される登録コードとを判定し、前記両コードが一致したときに前記使用者が意図する所望動作を行わせるための出力信号を出力する制御部11とを有し、制御部11は、受信部12を所定時間毎に前記2値化パルス信号を受信可能な電源供給状態とし、この電源供給状態において、前記スタートビットの判定を所定時間毎に複数回に分割して行い、かつこの判定の時に所定のビット誤りを許容するものであることから、平均消費電流の低減とヒット率の向上が図れるものである。

【0039】尚、ここで言うヒット率とは、実環境化で正規の送信信号D(スタートビット)をランダムノイズと判定せず、正しく受信する割合のことである。

【0040】また制御部11は、前記スタートビットの判定を所定時間毎にその間に受信したスタートビット全体に対して行うものである。従って、例えばスタートビット全体に対するビット誤り許容数は変えずに、ビット誤りの許容率を除々に厳しくすることが可能である。これにより、正規の送信信号D(スタートビット)を誤ってランダムノイズと判断することを防ぎつつ、ランダムノイズを確実に除去することが可能である。

【0041】また制御部11は、前記スタートビットの判定を所定時間毎に新たに受信したスタートビットに対して行うものである。従って、正規の送信信号D(スタートビット)を誤ってランダムノイズと判断することを防ぎつつ、ランダムノイズを確実に除去することが可能

である。

【0042】また制御部11は、前記所定時間毎に受信すべき正規ビットの総数を設定値として予め定め、この設定値により前記ビットの誤りの許容率を決めることが可能である。従って、ビット誤りの許容数の設定が容易に行える。

【0043】また制御部11は、前記所定時間毎に受信すべき正規ビットの連続数を設定値として予め定め、この設定値により前記ビットの誤りの許容率を決めることが可能である。従って、正規ビットの連続性も考慮したビット誤りの許容率の設定が容易に行える。

【0044】また制御部11は、前記所定時間毎に受信すべき正規ビットの総数と連続数とを予め設定値として定め、この設定値により前記ビットの誤りの許容率を決めることが可能である。従って、ビット誤りの許容数と正規ビットの連続性も考慮したビット誤りの許容率の組み合わせが選択でき、より柔軟性を持った設定が行える。

【0045】また前記設定値は、所定時間毎に可変した値を予め定めておくことも可能である。従って、例えばスタートビットの判定基準を除々に厳しくすることが可能である。これにより、正規の送信信号D(スタートビット)を誤ってランダムノイズと判定することを防ぎつつ、ランダムノイズを確実に除去することが可能となる。

【0046】また前記設定値は、前の受信状態に応じて自動的に可変することも可能である。従って、強電界下等の悪環境において、前の受信状態に応じビット誤りの許容率を緩和することが可能となり、正規の送信信号D(スタートビット)を誤ってランダムノイズと判定することが防げる。よってヒット率の向上を図ることができる。

【0047】また制御部11は、複数回の判定のうち所定の判定回数からリトライ処理を行うものである。従って、正規な送信信号D(スタートビット)の可能性が高いとき、誤ってランダムノイズと判定することを防げる。従ってヒット率の向上を図ることができる。

【0048】また受信部12は、各種表示を行うメータユニットに設けたものである。従って、各種部品(回路、外装、ブラケット及びハーネス類等)の共用化による低コスト化を図ることができる。また電波の受信環境の良い場所へのキーレスエントリーシステムの配置により、性能向上を図ることができる。

【0049】

【発明の効果】本発明によればスタートビットの判定を複数回に分割し、かつこの判定時、ビット誤りを許容したので、平均消費電流の低減とヒット率(特に強電界下等の外来ノイズへのタフネスと距離性能の限界下等での確実な受信)の向上が図れる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施形態のキーレスエントリーシステムの構成を説明するブロック図。

【図2】 同上実施形態の間欠受信方式における受信状態を説明する時系列図。

【図3】 同上実施形態の受信状態の判定例を示す図。

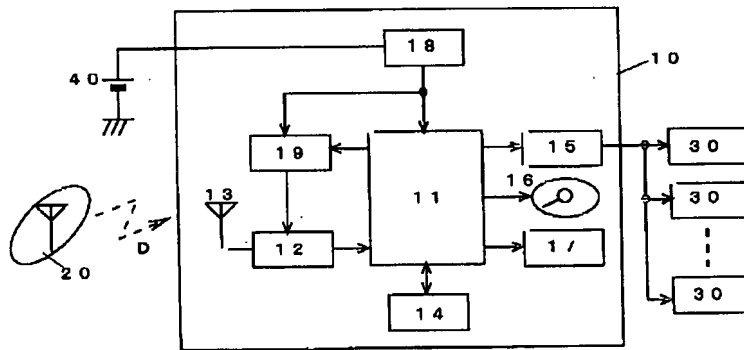
【図4】 本発明の他の実施形態の間欠受信方式における受信状態を説明する時系列図。

【符号の説明】

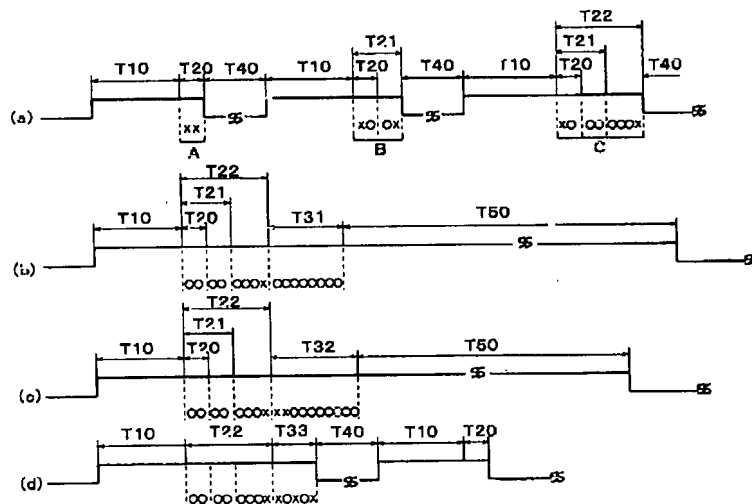
10 メータユニット  
11 制御部  
12 受信部(受信機)

13 アンテナ  
14 記憶部  
15 駆動部  
16 第1の計器類  
17 第2の計器類  
18 電源部  
19 オンオフ切替部  
20 送信機  
30 駆動ユニット  
40 バッテリ  
D 信号

【図1】



【図2】

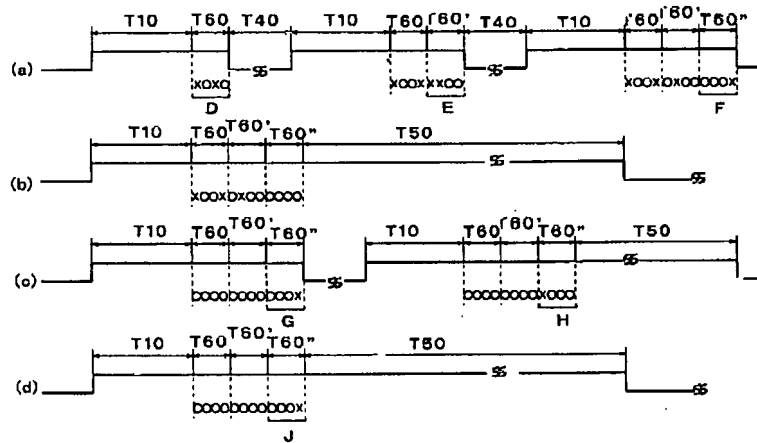


【図3】

&lt;T20~T22の判定例&gt;

例	1	2	3	4	5	6	7	8	組合判定
0	○	○	○	○	○	○	○	○	T3Xへ移行する
1	×	○	○	○	○	○	○	○	T3Xへ移行する
2	○	×	○	○	○	○	○	○	T3Xへ移行する
3	×	×	○	○	○	○	○	○	T40へ移行する(T20で止める)
4	○	○	×	○	○	○	○	○	T3Xへ移行する
5	×	○	×	○	○	○	○	○	T40へ移行する(T21で止める)
6	○	×	×	○	○	○	○	○	T40へ移行する(T21で止める)
7	×	×	×	○	○	○	○	○	T40へ移行する(T20で止める)
8	○	○	○	×	○	○	○	○	T3Xへ移行する
9	×	○	○	×	○	○	○	○	T40へ移行する(T21で止める)
10	○	×	○	×	○	○	○	○	T40へ移行する(T21で止める)
11	×	×	○	×	○	○	○	○	T40へ移行する(T20で止める)
12	○	○	×	×	○	○	○	○	T40へ移行する(T21で止める)
13	×	○	×	×	○	○	○	○	T40へ移行する(T21で止める)
14	○	×	×	×	○	○	○	○	T40へ移行する(T21で止める)
15	×	×	×	×	○	○	○	○	T40へ移行する(T20で止める)
16	○	○	○	○	×	○	○	○	T3Xへ移行する
17	×	○	○	○	×	○	○	○	T40へ移行する(T22で止める)
18	○	×	○	○	×	○	○	○	T40へ移行する(T22で止める)
19	×	×	○	○	×	○	○	○	T40へ移行する(T20で止める)
20	○	○	×	×	○	○	○	○	T40へ移行する(T22で止める)
21	×	○	×	×	○	×	○	○	T40へ移行する(T21で止める)
22	○	×	×	×	○	○	○	○	T40へ移行する(T21で止める)
23	×	×	×	×	○	×	○	○	T40へ移行する(T20で止める)
24	○	○	○	×	×	○	○	○	T40へ移行する(T22で止める)
25	×	○	○	×	×	○	○	○	T40へ移行する(T21で止める)
26	○	×	○	×	×	○	○	○	T40へ移行する(T21で止める)
27	×	×	×	×	○	○	○	○	T40へ移行する(T21で止める)
28	○	×	×	×	×	○	○	○	T40へ移行する(T21で止める)
29	×	○	×	×	×	○	○	○	T40へ移行する(T21で止める)
30	○	×	×	×	×	○	○	○	T40へ移行する(T21で止める)
31	×	×	×	×	×	○	○	○	T40へ移行する(T20で止める)
32	○	○	○	○	○	×	○	○	T3Xへ移行する
33	×	○	○	○	○	×	○	○	T40へ移行する(T22で止める)
34	×	×	×	×	×	×	○	○	T40へ移行する(T20で止める)
35	○	○	○	○	○	○	×	○	T3Xへ移行する
36	×	○	○	○	○	○	×	○	T40へ移行する(T22で止める)
37	×	×	×	×	×	×	×	○	T40へ移行する(T20で止める)
38	○	○	○	○	○	○	○	×	T3Xへ移行する
39	×	○	○	○	○	○	○	×	T40へ移行する(T22で止める)
40	×	×	×	×	×	×	×	×	T40へ移行する(T20で止める)

【図4】



WO2004063441

**Title:**  
**DIFFERENTIAL-SHRINKAGE POLYESTER COMBINED FILAMENT YARN**

**Abstract:**

High-quality differential-shrinkage polyester combined filament yarn having good color tone and being free from fluffing can be made from a polyester polymer produced by using a catalyst comprising (1) a mixture consisting of a Ti compound component composed of one or more members selected from among titanium alkoxides of the general formula (I) and products of reaction of these alkoxides with carboxylic acids of the general formula (II) or anhydrides thereof and a P compound component consisting of a compound of the general formula (III) and/or (2) a product obtained by reacting a Ti compound component composed of one or more members selected from among titanium alkoxides of the general formula (I) and products of reaction of these alkoxides with carboxylic acids of the general formula (II) or anhydrides thereof with a P compound component consisting of a compound of the general formula (IV).



(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004年7月29日 (29.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/063441 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: D02G 3/04
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016755
- (22) 国際出願日: 2003年12月25日 (25.12.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
- |              |                         |    |
|--------------|-------------------------|----|
| 特願2003-8158  | 2003年1月16日 (16.01.2003) | JP |
| 特願2003-8162  | 2003年1月16日 (16.01.2003) | JP |
| 特願2003-67840 | 2003年3月13日 (13.03.2003) | JP |
| 特願2003-70082 | 2003年3月14日 (14.03.2003) | JP |

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 帝人ファイバー株式会社 (TEIJIN FIBERS LIMITED) [JP/JP]; 〒541-0054 大阪府 大阪市 中央区南本町1丁目6番7号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてののみ): 水村 知雄 (MIZUMURA, Tomoo) [JP/JP]; 〒791-8041 愛媛県 松山市 北吉田町7番地 帝人ファイバー株式会社 松山事業

所内 Ehime (JP). 宮坂 信義 (MIYASAKA, Nobuyoshi) [JP/JP]; 〒541-0054 大阪府 大阪市 中央区南本町1丁目6番7号 帝人ファイバー株式会社内 Osaka (JP). 塚本 亮二 (TSUKAMOTO, Ryoji) [JP/JP]; 〒791-8041 愛媛県 松山市 北吉田町7番地 帝人ファイバー株式会社 松山事業所内 Ehime (JP). 服部 啓次郎 (HATTORI, Keiji) [JP/JP]; 〒100-0011 東京都 千代田区 内幸町2丁目1番1号 帝人株式会社内 Tokyo (JP). 逢坂 浩幸 (OSAKA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒791-8041 愛媛県 松山市 北吉田町7番地 帝人ファイバー株式会社 松山事業所内 Ehime (JP).

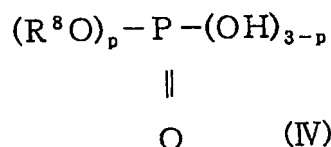
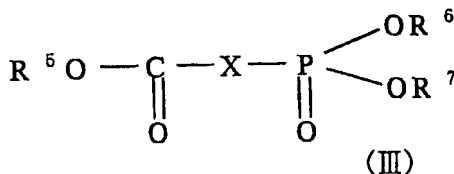
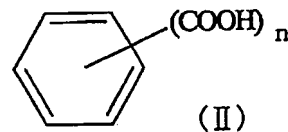
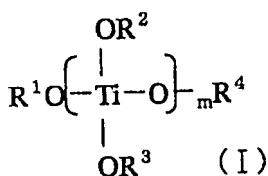
(74) 代理人: 三原 秀子 (MIHARA, Hideko); 〒100-0011 東京都 千代田区 内幸町2丁目1番1号 株式会社帝人知的財産センター内 Tokyo (JP).

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

/ 続葉有 /

(54) Title: DIFFERENTIAL-SHRINKAGE POLYESTER COMBINED FILAMENT YARN

(54) 発明の名称: ポリエステル異収縮混織糸



(57) Abstract: High-quality differential-shrinkage polyester combined filament yarn having good color tone and being free from fluffing can be made from a polyester polymer produced by using a catalyst comprising (1) a mixture consisting of a Ti compound component composed of one or more members selected from among titanium alkoxides of the general formula (I) and products of reaction of these alkoxides with carboxylic acids of the general formula (II) or anhydrides thereof and a P compound component consisting of a compound of the general formula (III) and/or (2) a product obtained by reacting a Ti compound component composed of one or more members selected from among titanium alkoxides of the general formula (I) and products of reaction of these alkoxides with carboxylic acids of the general formula (II) or anhydrides thereof with a P compound component consisting of a compound of the general formula (IV).

/ 続葉有 /

WO 2004/063441 A1



(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

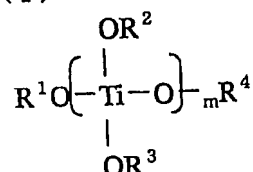
添付公開書類:

— 国際調査報告書

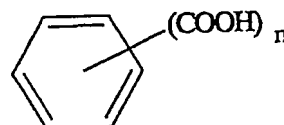
(57) 要約:

良好な色調を有し、毛羽がなく高品質であるポリエステル異収縮混繊糸は、下記触媒を用いて得られたポリエステルポリマーから製造され、前記触媒は、(1)下記式(I)のチタンアルコキシド又は、それと式(II)のカルボン酸又はその無水物との反応生成物の1種以上からなるTi化合物成分と、下記式(III)のP化合物からなるP化合物成分との混合物、及び/又は(2)下記式(I)のチタンアルコキシド又は、それと前記式(II)のカルボン酸又はその無水物との反応生成物の1種以上からなるTi化合物成分と、下記式(IV)のP化合物からなるP化合物成分との反応生成物を含む。

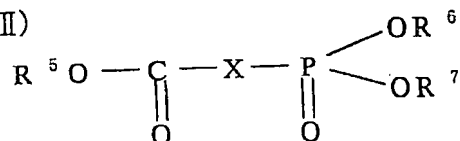
(I)



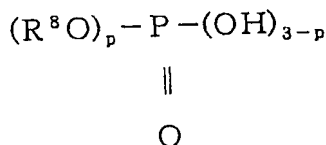
(II)



(III)



(IV)



## 明 細 書

## ポリエステル異収縮混繊糸

## 5 技術分野

本発明はポリエステル異収縮混繊糸に関するものである。さらに詳しく述べるならば、良好な色調と優れた成形性とを有するポリエステルポリマーにより製造されたポリエステル異収縮混繊糸に関するものである。

## 10 背景技術

ポリエステル繊維は、その機械的、物理的、化学的性能が優れているため、繊維用途で広く利用されている。

かかるポリエステルポリマーからなる繊維を用いて、嵩高性のある繊維を得ようとする試みがなされており、例えば、収縮率の異なる繊維を芯糸と鞘糸に配するようにした繊維が提案されている（例えば、特開平5-209366号公報など）。

一方、上記のポリエステル繊維を構成するポリマーは、例えばポリエチレンテレフタレートは、通常テレフタル酸のエチレングリコールエステル及び／又はその低重合体を製造し、次いでこれを重合触媒の存在下で減圧加熱して所定の重合度になるまで反応させることによって製造されている。また、他のポリエステルも上記と同様の方法によって製造されている。

このとき、重縮合触媒の種類によっては、得られるポリエステルの品質が大きく左右されることはよく知られており、ポリエチレンテレフタレートの重縮合触媒としては、アンチモン化合物が最も広く使用されている。

しかしながら、アンチモン化合物を使用した場合、ポリエステルの長時間にわたって連続的に熔融紡糸すると、口金孔周辺に異物（以下、単に口金異物と称することがある。）が付着堆積し、熔融ポリマー流れの曲がり現象（ベンディング）が発生し、これが原因となって紡糸、延伸工程において毛羽、断糸あるいは繊維

物性の斑などが発生するという問題がある。

- このような問題を解決する手段として、チタン化合物とトリメリット酸とを反応させて得られた生成物をポリエステル製造用触媒として使用すること（例えば、特公昭 5 9 - 4 6 2 5 8 号公報参照）、チタン化合物と垂リン酸エステルとを反応させて得られた生成物をポリエステル製造用触媒として使用すること（例えば、特開昭 5 8 - 3 8 7 2 2 号公報参照。）などが開示されている。確かに、これらの方法によれば、ポリエステルの熔融熱安定性はある程度向上するけれども、その向上効果は不十分であり、また得られるポリエステルポリマーの色調の改善が必要である。
- 10   さらには、チタン化合物とリン化合物との錯体をポリエステル製造用触媒とすること（例えば、特開平 7 - 1 3 8 3 5 4 号公報参照）が提案されている。しかし、この方法を用いると、熔融熱安定性こそある程度は向上するけれども、この効果は十分なものではなく、得られるポリエステルの色調の改善が必要であるという問題がある。
- 15   特に、前述した異収縮混繊糸においては、高級衣料に用いられており、高い品質や色調が要求されている。

#### 発明の開示

- 本発明の第 1 の目的は、上記従来技術が有していた問題点を解消し、良好な色調を有し、毛羽がなく高品質であるポリエステル異収縮混繊糸を提供することにある。そして、かかる目的は、次のポリエステル異収縮混繊糸によって達成される。
- 20

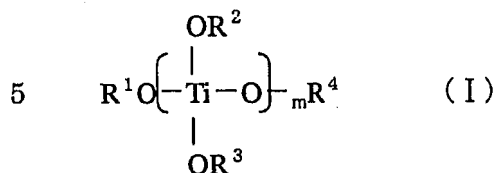
本発明のポリエステル異収縮混繊糸は、ポリエステルポリマーを主成分として含有する、沸水収縮率の異なる 2 種類の繊維からなる混繊糸であって、

- 25   前記ポリエステルポリマーが、芳香族ジカルボキシレートエステルを、触媒の存在下に、重縮合して得られたものであり、

前記触媒が、下記混合物（1）及び反応生成物（2）から選ばれた少なくとも 1 種を含むものであって、

前記混合物 (1) が、下記成分 (A) 及び (B) :

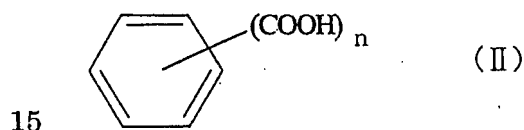
(A) (a) 下記一般式 (I) :



- [上記式 (I) において、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  及び  $\text{R}^4$  は、それぞれ互に独立に、1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキル基及びフェニル基から選ばれた 1 種を表し、  
10  $m$  は 1 ~ 4 の整数を表し、 $m$  が 2、3 又は 4 の整数を表すとき、2 個、3 個又は 4 個の  $\text{R}^2$  及び  $\text{R}^3$  は、それぞれ互に同一であってもよく、あるいは互いに異なっているてもよい。]

により表されるチタンアルコキシド、及び

(b) 前記一般式 (I) のチタンアルコキシドと、下記一般式 (II) :

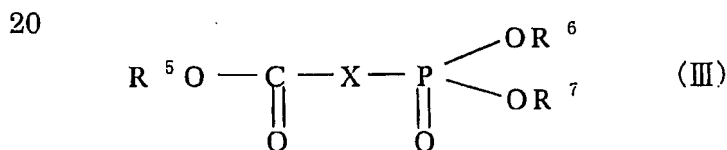


[上記式 (II) 中、 $n$  は、2 ~ 4 の整数を表す]

により表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物、

からなる群から選ばれた少なくとも 1 種からなるチタン化合物成分 (A) と、

(B) 下記一般式 (III) :



- [但し、上記式 (III) 中、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$  及び  $\text{R}^7$  は、それぞれ他から独立に、1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキル基を表し、 $\text{X}$  は、 $-\text{CH}_2-$  基及び  $-\text{CH}_2(\text{Y})-$  (   
25 但し、 $\text{Y}$  はフェニル基を表す) から選ばれた 1 種を表す]

により表される少なくとも 1 種からなるリン化合物成分 (B) との混合物であって、

前記触媒用混合物 (1) は、前記チタン化合物成分 (A) に含まれるチタン元

素のミリモル値の、前記芳香族ジカルボキシレートエステルのミリ数値に対する比(%)  $M_{Ti}$  及びリン化合物成分(B)に含まれるリン元素のミリモル値の、前記芳香族ジカルボキシレートエステルのモル数値に対する比(%)  $M_p$  が、下記式(i)及び(ii):

$$1 \leq M_p / M_{Ti} \leq 1.5 \quad (i)$$

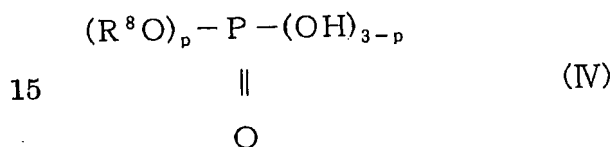
$$1.0 \leq M_p + M_{Ti} \leq 1.00 \quad (ii)$$

を満足する配合量で用いられ、

前記反応生成物(2)は、下記成分(C)及び(D):

- (C) (c) 前記一般式(I)により表されるチタンアルコキシド、及び  
 10 (d) 前記一般式(I)のチタンアルコキシドと、前記一般式(II)により表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物、  
 からなる群から選ばれた少なくとも1種からなるチタン化合物成分(C)と、

(D) 下記一般式(IV):



15

[上記式(IV)において、 $R^8$ は1~20個の炭素原子を有するアルキル基又は6~20個の炭素原子を有するアリール基を表し、 $p$ は1又は2の整数を表す。]  
 により表される少なくとも1種のリン化合物からなるリン化合物成分(D)と、

20 の反応生成物である

ことを特徴とするポリエステル異収縮混織糸である。

本発明のポリエステル異収縮混織糸において、前記触媒用混合物(1)の成分(A)及び前記触媒用反応生成物(2)の成分(C)の各々において、チタンアルコキシド(a)及びチタンアルコキシド(c)の各々と、一般式(II)の芳香族多価カルボン酸またはその無水物との反応モル比が2:1~2:5の範囲にあることが好ましい。

25

本発明のポリエステル異収縮混織糸において、前記触媒用反応生成物(2)において、成分(D)の成分(C)に対する反応量比が、成分(D)に含まれるリ

ン原子のモル量の成分（C）に含まれるチタン原子のモル量の比（P/T i）に換算して、1：1～3：1の範囲内にあることが好ましい。

本発明のポリエステル異収縮混織糸において、前記触媒用反応生成物（2）に用いられる一般式（IV）のリン化合物は、モノアルキルホスフェートから選ばれることが好ましい。

本発明のポリエステル異収縮混織糸において、前記芳香族ジカルボキシレートエステルは、チタン化合物含有触媒の存在下に、芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと、アルキレングリコールエステルとのエステル交換反応により製造されたジエステルであることが好ましい。

10 本発明のポリエステル異収縮混織糸において、前記芳香族ジカルボン酸が、テレフタル酸、1，2-ナフタレンジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸から選ばれ、前記アルキレングリコールが、エチレングリコール、ブチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール及びドデカンメチレングリコールから選ばれることが好ましい。

本発明の第2の目的は、第1の目的に加え、嵩性に優れ、ウールライクな風合いが得られるポリエステル異収縮混織糸を提供することにある。そして、かかる目的は、次のポリエステル異収縮混織糸によって達成される。

すなわち、前述した特定の触媒の存在下で重縮合して得られたポリエステルポリマーを主成分として含有する混織糸において、2種類の繊維が、沸水収縮率が5%以下のポリエステル半延伸糸と、沸水収縮率が8%以上のポリエステル糸であるポリエステル異収縮混織糸である。

本発明の第3の目的は、第1の目的に加え、高級梳毛感があり、ストレッチ感や、ノングリッター効果に優れた布帛が得られるポリエステル混織糸を提供することにある。そして、かかる目的は、次のポリエステル異収縮混織糸によって達成される。

すなわち、前述した特定の触媒の存在下で重縮合して得られたポリエステルポリマーを主成分として含有する混織糸において、いずれの繊維も2種類のポリエ

ステルがサイドバイサイド型又は偏心芯鞘型に複合化された潜在捲縮性複合繊維であり、低収縮繊維の収縮率が0.5～8.0%、高収縮繊維の沸水収縮率が10%以上であるポリエステル異収縮混繊維系である。

上記ポリエステル異収縮混繊維系においては、高収縮繊維の沸水処理後の捲縮率が1.5%以上であることが好ましい。

上記ポリエステル異収縮混繊維系においては、低収縮繊維が、熔融紡糸において引取速度2000～4000m/minで引取り、これに弛緩熱処理を施した繊維であることが好ましい。

上記ポリエステル異収縮混繊維系においては、低収縮繊維よりも高収縮繊維の繊維度が大きく、低収縮繊維、高収縮繊維の単繊維繊維度がそれぞれ0.05～3.5 d tex、0.55～15.0 d texであり、その繊維度差が0.5 d tex以上であることが好ましい。

#### 発明を実施するための最良の形態

15 本発明のポリエステル異収縮混繊維系は、いずれもポリエステルポリマーを主成分として含有し、沸水収縮率の異なる2種類の繊維からなり、このポリエステルポリマーは、芳香族ジカルボキシレートエステルを以下に述べる特定の触媒の存在下に重縮合して得られたものであることが肝要である。これにより、良好な色調を有し、毛羽がなく高品質である異収縮混繊維系とすることができる。上記の2種類

20 種類の繊維の沸水収縮率は、2%以上であることが好ましく、より好ましくは5～50%、さらに好ましくは5～30%である。後述するように2種類の繊維は、いずれも2種類のポリマーからなる複合繊維であってもよく、この際、上記ポリエステルポリマーを主成分として含有する本発明の混繊維系は安定した製糸が可能であり、毛羽などが発生せず高品質の混繊維系とすることができるため、その効果

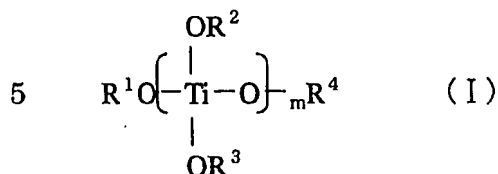
25 をより顕著に発現する。

前記重縮合用触媒は、下記チタン化合物成分(A)とリン化合物成分(C)との混合物(1)及び下記チタン化合物成分(C)とリン化合物成分(D)との反応生成物(2)から選ばれた少なくとも1種を含むものである。



重縮合触媒用混合物（１）のチタン化合物（Ａ）は、

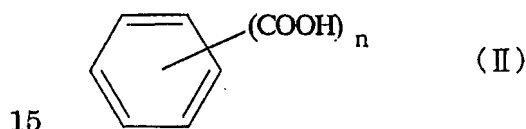
（ａ）下記一般式（Ｉ）：



10 [上記式（Ｉ）において、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は、それぞれ互に独立に、１～２０個、好ましくは１～６個、の炭素原子を有するアルキル基及びフェニル基から選ばれた１種を表し、 $m$ は１～４、好ましくは２～４、の整数を表し、 $m$ が２、３又は４の整数を表すとき、２個、３個又は４個の $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は、それぞれ互に同一であってもよく、あるいは互いに異なってもよい。]

により表されるチタンアルコキシド、及び

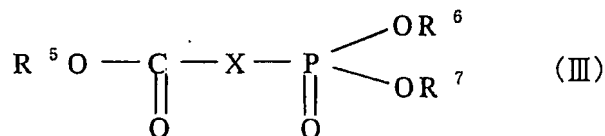
（ｂ）前記一般式（Ｉ）のチタンアルコキシドと、下記一般式（Ⅱ）：



[上記式（Ⅱ）中、 $n$ は、２～４、好ましくは３～４、の整数を表す]  
により表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物、  
からなる群から選ばれた少なくとも１種からなるものである。

また、重縮合触媒用混合物（１）のリン化合物（Ｂ）は、

20 下記一般式（Ⅲ）：



25 [但し、上記式（Ⅲ）中、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 及び $\text{R}^7$ は、それぞれ他から独立に、１～４個の炭素原子を有するアルキル基を表し、 $\text{X}$ は、 $-\text{CH}_2-$ 基及び $-\text{CH}_2(\text{Y})$ （但し、 $\text{Y}$ はフェニル基を表す）から選ばれた１種を表す]

により表される少なくとも１種からなるものである。

また、重縮合触媒用反応生成物（２）はチタン化合物成分（Ｃ）とリン化合物

成分 (D) との反応生成物である。

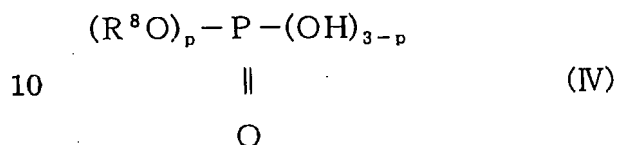
前記チタン化合物成分 (C) は、

(c) 前記一般式 (I) により表されるチタンアルコキシド、及び

- (d) 前記一般式 (I) のチタンアルコキシドと、前記一般式 (II) により表  
 5 される芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物、  
 からなる群から選ばれた少なくとも1種からなるものである。

前記リン化合物成分 (D) は、

下記一般式 (IV) :



[上記式 (IV) において、 $R^8$  は1~20個の炭素原子を有するアルキル基又は6  
 ~20個の炭素原子を有するアリール基を表し、 $p$  は1又は2の整数を表す。]  
 により表される少なくとも1種のリン化合物からなるものである。

- 15 重縮合触媒として、前記チタン化合物成分 (A) と前記リン化合物成分 (B)  
 との混合物 (1) を用いる場合、チタン化合物成分 (A) として用いられる一般  
 式 (I) により表されるチタンアルコキシド (a)、及びこのチタンアルコキシド  
 (a) と、一般式 (II) により表される芳香族カルボン酸又はその無水物との反  
 応生成物 (b) は、ポリエステルポリマーに対する可溶性又は親和性が高く、従  
 20 って、重縮合により得られたポリエステルポリマー中にチタン化合物成分 (A)  
 が残留していても、その熔融紡糸の際に、紡糸口金の周辺に異物の堆積を生ずる  
 ことがなく、このため品質の良好なポリエステルフィラメントを、高い紡糸効率  
 で製造することが可能になる。

- 本発明に用いられる重縮合触媒用チタン化合物成分 (A) 又は (C) に用いら  
 25 れる一般式 (I) で表されるチタンアルコキシド (a) としては、テトライソプ  
 ロポキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトラ- $n$ -ブトキシチタン、テト  
 ラエトキシチタン、テトラフェノキシチタン、オクタアルキルトリチタネート、  
 及びヘキサアルキルジチタネートなどが好ましく用いられる。

また、チタンアルコキシド (a) 又は (c) と反応させる一般式 (II) の芳香族多価カルボン酸又はその無水物は、フタル酸、トリメリット酸、ヘミメリット酸、ピロメリット酸及び、これらの無水物から選ばれることが好ましい。特に、トリメリット酸無水物を用いると、得られる反応生成物は、ポリエステルポリマーに対して高い親和性を示し、前記異物の堆積防止に有効なものである。

上記チタン化合物成分 (A) 又は (C) 用のチタンアルコキシド (a) 又は (c) と、一般式 (II) の芳香族多価カルボン酸又はその無水物とを反応させる場合には、例えば溶媒に芳香族多価カルボン酸又はその無水物を溶解し、この混合液にチタンアルコキシド (a) 又は (c) を滴下し、0～200℃の温度で少なくとも30分間加熱することが好ましい。なお、前記溶媒としては、エタノール、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ベンゼン及びキシレン等から、所望に応じて選択することが好ましい。

ここで、チタンアルコキシド (a) 又は (c) と、一般式 (II) の芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応モル比には特に限定はないが、チタンアルコキシドの割合が高すぎると、得られるポリエステルの色調が悪化したり、軟化点が低下したりすることがあり、逆にチタンアルコキシドの割合が低すぎると重縮合反応が進みにくくなることがある。このため、チタンアルコキシド (a) 又は (c) と、一般式 (II) の芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応モル比は、(2:1)～(2:5)の範囲内とすることが好ましい。

この反応によって得られる反応生成物 (b) 又は (d) はそのまま用いても良く、あるいはこれをアセトン、メチルアルコールおよび／または酢酸エチルなどで再結晶して精製した後に用いても良い。

本発明において、重縮合触媒用混合物 (1) のリン化合物成分 (B) に用いられる一般式 (III) のリン化合物 (ホスホネート化合物) としては、カルボメトキシメタンホスホン酸、カルボエトキシメタンホスホン酸、カルボプロポキシメタンホスホン酸、カルボブトキシメタンホスホン酸、カルボメトキシフェニルメタンホスホン酸、カルボエトキシフェニルメタンホスホン酸、カルボプロトキシフェニルメタンホスホン酸、及びカルボブトキシフェニルメタンホスホン酸等のホ

スホン酸誘導体のジメチルエステル類、ジエチルエステル類、ジプロピルエステル類、ジブチルエステル類等から選ばれることが好ましい。

- 一般式(Ⅲ)のリン化合物(ホスホネート化合物)からなるリン化合物成分(B)は、芳香族ジカルボキシレートエステルの重縮合反応に用いられたとき、通常の反応安定剤として使用されるリン化合物に比較して、チタン化合物成分(A)との反応が比較的緩やかに進行するので、重縮合反応工程間の、チタン化合物成分(A)の触媒活性の持続時間が長く、その結果、チタン化合物成分(A)の重縮合反応系の、芳香族ジカルボキシレートエステル量に対する使用量比を小さくすることができる。また、一般式(Ⅲ)のリン化合物からなるリン化合物成分(B)を含む重縮合反応系に、多量の安定剤を添加しても、得られるポリエステルポリマーの熱安定性を低下させることがなく、またその色調を不良にすることもない。

- 本発明において、重縮合触媒として、混合物(1)を使用する場合、この混合物(1)は、前記チタン化合物成分(A)に含まれるチタン元素のミリモル値の、前記芳香族ジカルボキシレートエステルのモル数値に対する比(%)  $M_{Ti}$  及びリン化合物成分(B)に含まれるリン元素のミリモル値の、前記芳香族ジカルボキシレートエステルのモル数値に対する比(%)  $M_p$  が、下記関係式(i)及び(ii)：

$$1 \leq M_p / M_{Ti} \leq 1.5 \quad (i)$$

$$1.0 \leq M_p + M_{Ti} \leq 1.00 \quad (ii)$$

を満足する配合量で用いられる。

- 比  $M_p / M_{Ti}$  は、1以上1.5以下であり、2以上1.0以下であることが好ましい。比  $M_p / M_{Ti}$  が、1未満であると、得られるポリエステルポリマーの色相が黄味をおびることがあり、また、それが1.5を越えると、それによる構成された重縮合触媒による重縮合反応性が不十分になり、目的ポリエステルポリマーを得ることが困難になる。本発明において用いられる比  $M_p / M_{Ti}$  の範囲は、従来のTi-P系触媒のそれに比べて比較的狭いが、このような範囲に設定することによって、従来のTi-P系触媒では得られなかった優れた効果を得ることが可能

になる。

また、和 ( $M_p + M_{Ti}$ ) の値は、10以上100以下であり、好ましくは20以上70以下である。 $(M_p + M_{Ti})$  値が、10未満の場合には、得られるポリエステルポリマーの繊維形成性が不十分になり、熔融紡糸工程における生産効率が不十分になり、かつ得られる繊維の性能も不十分になる。また、 $(M_p + M_{Ti})$  値が100を越えると、得られるポリエステルポリマーを熔融紡糸するときに、紡糸口金周辺に少量ではあるが、異物が堆積する。一般に $M_{Ti}$ の値は2~15であることが好ましく、3~10であることがより好ましい。

本発明において、重縮合触媒として前記反応生成物(2)が用いられるとき、  
10 リン化合物(D)に用いられる一般式(IV)のリン化合物は、モノアルキルホスフェート類、例えばモノ-*n*-ブチルホスフェート、モノヘキシルホスフェート、モノドデシルホスフェート、モノラウリルホスフェート、及びモノオレイルホスフェートなど；モノアリールホスフェート類、例えばモノフェニルホスフェート、モノベンジルホスフェート、モノ(4-エチルフェニル)ホスフェート、モノ  
15 ノビフェニルホスフェート、モノナフチルホスフェート、及びモノアントリルホスフェートなど、ジアルキルホスフェート類、例えばジエチルホスフェート、ジプロピルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジラウリルホスフェート、及びジオレイルホスフェート、など；並びにジアリールホスフェート類、例えば、ジフェニルホスフェートなどを例示することができる。なかでも、上記式(V)に  
20 おいて*n*が1であるときのモノアルキルホスフェート、またはモノアリールホスフェートを用いることが好ましい。

本発明に用いられるリン化合物成分(D)は、一般式(IV)のリン化合物の2種以上の混合物であってもよく、例えばモノアルキルホスフェートとジアルキルホスフェートの混合物、モノフェニルホスフェートとジフェニルホスフェートの  
25 混合物を、好ましい組み合わせとして挙げることができる。特に混合物中、モノアルキルホスフェートが全混合物合計質量を基準として50%以上、特に90%以上を占めるような組成とするのが好ましい。

上記チタン化合物成分(C)と上記リン化合物成分(D)との反応生成物の調

整方法は、例えば両成分（C）及び（D）を混合し、グリコール中で加熱することにより製造することができる。すなわち、チタン化合物成分（C）とリン化合物成分（D）とを含有するグリコール溶液を加熱すると、グリコール溶液が白濁して両成分（C）、（D）の反応生成物として析出する。この析出物を捕集してポ  
5 リエステルポリマーの製造用の触媒として用いればよい。

ここで用いることのできるグリコールとしては、得られた触媒を用いて製造するポリエステルを構成するグリコール成分と同じものを使用することが好ましい。例えば、ポリエステルがポリエチレンテレフタレートである場合にはエチレングリコール、ポリトリメチレンテレフタレートである場合には1, 3-プロパン  
10 ジオール、ポリテトラメチレンテレフタレートである場合にはテトラメチレングリコールをそれぞれ用いることが好ましい。

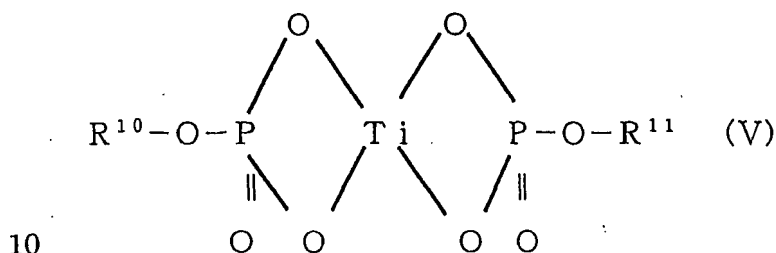
なお、本発明の重縮合用反応生成物（2）は、チタン化合物成分（C）とリン化合物（D）とグリコールの3者を同時に混合し、加熱する方法によっても製造することができる。しかし、加熱によりチタン化合物成分（C）とリン化合物成分（D）とが反応してグリコールに不溶の反応生成物が、析出するので、この析  
15 出までの反応は均一に行われることが好ましい。従って、効率よく反応析出物を得るためには、チタン化合物成分（C）とリン化合物成分（D）とのそれぞれのグリコール溶液を予め調整し、その後、これらの溶液を混合し加熱する方法により製造することが好ましい。

20 また、成分（C）と（D）との反応温度は、50℃～200℃の温度で反応させることが好ましく、反応時間は1分間～4時間が好ましい。反応温度が余りに低すぎると、反応が不十分となったり反応に過大な時間を要したりするので、均一な反応により効率よく反応析出物を得ることができないことがある。

グリコール中で加熱反応するチタン化合物成分（C）とリン化合物成分（D）  
25 との配合割合は、チタン原子を基準として、リン原子のモル比率として1.0～3.0の範囲にあることが好ましく、さらに、1.5～2.5であることが好ましい。上記範囲内にある場合には、リン化合物成分（D）とチタン化合物成分（C）とがほぼ完全に反応し、不完全な反応物が存在しなくなるので、この反応生

成物をそのまま使用しても、得られるポリエステルポリマーの色相は良好であり、また、過剰な未反応のリン化合物(V)もほとんど存在しないので、ポリエステル重合反応性を阻害することなく生産性も高いものとなる。

本発明に用いられる、重縮合触媒用反応生成物(2)は、下記一般式(V)により表される化合物を含有するものが好ましい。



(ただし、式(V)中の $\text{R}^{10}$ および $\text{R}^{11}$ は、それぞれ、互いに独立に、前記チタン化合物成分(C)用チタンアルコキシドを表す一般式(I)における、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ およびリン化合物成分(D)用リン化合物を表す一般式(IV)の $\text{R}^8$ に由来し、かつ6~12個の炭素原子を有するアリール基から選ばれた1種を表す。)

式(V)で表されるチタン化合物とリン化合物(III)又は(IV)との反応生成物は、高い触媒活性を有しているので、これを用いて得られるポリエステルポリマーは、良好な色調(低いb値)を有し、アセトアルデヒド、残留金属および環状三量体の含有量は実用上十分に低く、実用上十分なポリマー性能を有する。なお、該式(VI)で表される反応生成物は50質量%以上含まれていることが好ましく、70質量%以上含まれることがより好ましい。

上記反応生成物(2)の存在下に芳香族ジカルボキシレートエステルを重縮合するにあたっては、上記のようにして得た析出反応生成物(2)とグリコールとを分離することなくそのままポリエステル製造用触媒として用いことができる。

また、析出反応生成物(2)を含むグリコール液から、遠心沈降処理または濾過などの手段により析出物を分離した後、この析出反応生成物(2)を再結晶剤、例えばアセトン、メチルアルコールおよび/または水などにより再結晶して精製した後、この精製物を該触媒として用いてもよい。なお、該触媒は、固体NMR

およびXMAの金属定量分析で、その構造を確認することができる。

本発明で用いられているポリエステルポリマーは、上記のチタン化合物成分（A）とリン化合物（ホスホネート化合物）（B）との混合物（1）及び／又はチタン化合物成分（C）とリン化合物成分（D）との反応生成物（2）を含む触媒の存在下に芳香族ジカルボキシレートエステルを重縮合して得られる。本発明においては、芳香族ジカルボキシレートエステルが、芳香族ジカルボン酸成分と脂肪族グリコール成分からなるジエステルであることが好ましい。

ここで芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸を主とすることが好ましい。より具体的には、テレフタル酸が全芳香族ジカルボン酸成分の含量を基準として70モル%以上を占めていることが好ましい。ここでテレフタル酸以外の好ましい芳香族ジカルボン酸としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸等を挙げることができる。

もう一方の脂肪族グリコール成分としては、アルキレングリコールからなることが好ましく、例えば、エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール、ドデカメチレングリコールを用いることができるが、特にエチレングリコールであることが好ましい。

本発明において、ポリエステルポリマーが、テレフタル酸とエチレングリコールからなるエチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステルであることも好ましい。ここで、前記エチレンテレフタレート繰返し単位がポリエステル中の全繰返し単位の量を基準として70モル%以上を占めていることをいう。

また本発明で用いるポリエステルポリマーは、酸成分またはジオール成分としてポリエステルを構成する成分を共重合した、共重合ポリエステルとしてもよい。

共重合カルボン酸成分としては、上記の芳香族ジカルボン酸はもちろん、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボ



ン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸などの二官能性カルボン酸成分又はそのエステル形成性誘導体を原料として使用することができる。また、共重合ジオール成分としては上記の脂肪族ジオールはもちろん、シクロヘキサンジメタノールなどの脂環式グリコール、ビスフェノール、ハイドロキノ  
5   ン、2, 2-ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン類などの芳香族ジオールなどを原料として使用することができる。

さらに、トリメシン酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールメタン、ペンタエリスリトールなどの多官能性化合物を、共重合成分として共重合させ得られた共重合ポリエステルポリマーを用いることができる  
10   。

上記ポリエステルポリマー及び共重合ポリエステルポリマーは、その1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

本発明においては、ポリエステルポリマーとして、好ましくは上記のような芳香族ジカルボン酸と脂肪族グリコールからなる芳香族ジカルボキシレートエステルの重縮合生成物が用いられる。この芳香族ジカルボキシレートエステルは、芳香族ジカルボン酸と脂肪族グリコールとのジエステル化反応により製造することもできるし、あるいは芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと脂肪族グリ  
15   コールとのエステル交換反応により製造することもできる。ただし、芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルを原料とし、エステル交換反応を経由する方法とした方が、芳香族ジカルボン酸を原料としジエステル化反応させる方法に比較し、  
20   重縮合反応中にリン安定剤として添加したリン化合物の飛散が少ないという利点がある。

さらに、チタン化合物成分(A)又は(C)の一部及び/又は全量をエステル交換反応開始前に添加し、エステル交換反応触媒と重縮合反応触媒との二つの反  
25   応触媒として用いることが好ましい。このようにすることにより、最終的にポリエステル中のチタン化合物の含有量を低減することができる。例えばポリエチレンテレフタレートの場合、さらに具体的に述べると、テレフタル酸を主とする芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルとエチレングリコールとのエステル交

- 換反応を、上記一般式 (I) で表されるチタンアルコキシド (a)、及び上記一般式 (I) で表されるチタンアルコキシドと上記一般式 (II) で表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物とを反応させた生成物 (b) からなる群から選ばれた少なくとも 1 種を含むチタン化合物成分 (A) の存在下に行うことが好ましい。
- 5   。このエステル交換反応により得られた、芳香族ジカルボン酸とエチレングリコールとのジエステルを含有する反応混合物に、更に上記一般式 (III) により表されるリン化合物 (ホスホネート化合物) を添加し、またはチタン化合物成分 (C) と上記リン化合物成分 (D) との反応生成物を添加し、これらの存在下に重縮合することが好ましい。
- 10   なお、該エステル交換反応を行う場合には通常は常圧下で実施されるが、0.05~0.20 MPa の加圧下に実施すると、チタン化合物成分 (A) の触媒作用による反応が更に促進され、かつ副生物のジエチレングリコールが大量に発生することもないので、熱安定性などの特性が更に良好なものとなる。温度としては160~260℃が好ましい。
- 15   また、本発明において、芳香族ジカルボン酸がテレフタル酸である場合には、ポリエステルの出発原料としてテレフタル酸及びテレフタル酸ジメチルが用いられる。その場合にはポリアルキレンテレフタレートを経重縮合することによって得られた回収テレフタル酸ジメチル又はこれを加水分解して得られる回収テレフタル酸を、使用することもできる。この場合、特に回収されたPETボトル、繊維
- 20   製品、ポリエステルフィルム製品などの再生ポリエステルを用いることは、資源の有効活用の観点から好ましいことである。
- 重縮合反応は、1槽で行ってもよく、複数の槽に分けて行ってもよい。このようにして、本発明のポリエステルを製造することができるが、この重縮合工程で得られるポリエステルは、通常、熔融状態で押し出しながら、冷却後、粒状(チップ状)のものとなす。
- 25   上記重縮合工程で得られる本発明で用いられるポリエステルは、所望によりさらに固相重縮合することができる。

該固相重縮合工程は、少なくとも1段階からなり、温度が190~230℃、

圧力が1 kPa～200 kPaの条件下で、窒素、アルゴン、炭酸ガスなどの不活性ガス雰囲気下で行われる。

このような固相重縮合工程を経て得られた粒状ポリエステルには、必要に応じて水、水蒸気、水蒸気含有不活性ガス、水蒸気含有空気などと接触させて水処理  
5 を施し、それによってチップ中に含まれる触媒を失活させてもよい。

上記のようなエステル化工程と重縮合工程とを含むポリエステルの製造工程はバッチ式、半連続式、連続式のいずれでも行うことができる。

本発明に用いられるポリエステルポリマーは、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、及びポリテトラメチレンテレフタレートから  
10 選ばれることが好ましい。

本発明で用いるポリエステルは、必要に応じて少量の添加剤、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、蛍光増白剤、艶消し剤、整色剤、又は消泡剤、帯電防止剤、抗菌剤、光安定剤、熱安定剤、遮光剤を含んでいてもよく、特に艶消し剤として二酸化チタン、安定剤としての酸化防止剤が添加されていることが好  
15 ましい。

上記二酸化チタンは、0.01～2 μmの平均粒径を有していることが好ましく、ポリエステルポリマー中に、0.01～10質量%の含有量で含有していることが好ましい。

なお、ポリエステルポリマー中に含まれる前記触媒に由来するチタンの含有量  
20 には、艶消し剤として添加された二酸化チタンに由来するチタンは含まれないものとする。

ポリエステルポリマー中に艶消剤として二酸化チタンが含まれている場合、測定用ポリエステルポリマーの試料から艶消剤二酸化チタンのみを除去するには、該ポリエステルポリマーの試料をヘキサフルオロイソプロパノールに溶解し、この溶液を遠心分離処理に供して、前記溶液から二酸化チタン粒子を、分離沈降させ、傾斜法により、上澄液を分離回収し、この回収フラクションから溶剤を蒸発除去して、供試サンプルを調製する。  
25

前記酸化防止剤としては、ヒンダーフェノール系の酸化防止剤が用いられるこ

とが好ましい。酸化防止剤の添加量としては1質量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.005~0.5質量%である。この添加量が1質量%を越えると、その効果が飽和し、かつそれが熔融紡糸の際のスカム発生の原因となることがある。また、ヒンダーフェノール系酸化防止剤とチオエーテル系二次酸化防止剤とを併用してもよい。

前記酸化防止剤のポリエステルへの添加方法は特に制限されず、エステル交換反応の開始から重縮合反応の完了までの間の任意の段階で添加することができる。

本発明の第2の目的は、第1の目的に加え、嵩高性に優れ、ウールライクな風合いが得られるポリエステル異収縮混繊維を提供することにある。そして、かかる目的は、次のポリエステル異収縮混繊維によって達成される。

すなわち、前述した特定の触媒の存在下で重縮合して得られたポリエステルポリマーを主成分として含有するポリエステル異収縮混繊維において、低収縮繊維が、沸水収縮率が5%以下のポリエステル半延伸糸であり、高収縮繊維が、沸水収縮率が8%以上のポリエステル糸である異収縮混繊維である。

そして、上記の2種類の糸の組合せとしたとき、これらの糸からなる異収縮混繊維を布帛とした後、通常行われるリラックス熱処理などを施して、該布帛に優れた嵩高性を発現させることができる。

上記低収縮繊維の沸水収縮率が5%よりも高いと、布帛にした後の熱処理で低収縮繊維が収縮し過ぎ、望む嵩高性が得られない傾向にある。該低収縮繊維としては、好ましくは自己伸長性糸が好適である。

一方、高収縮繊維の沸水収縮率が8%未満では、低収縮繊維との糸足差が小さくなり、高い嵩高性が得られにくくなる傾向にある。しかし、沸水収縮率があまりに高すぎると織物にした時点で伸長回復が悪く歪み（笑）が発生するので、その上限は25%とするのが適当である。高収縮繊維の沸水収縮率の好ましい範囲は12~20%である。

上記のポリエステル異収縮混繊維は、例えば以下の方法により製造することができる。

本発明の低収縮繊維、すなわち、ポリエステル半延伸糸の弛緩熱処理糸は、例えば引取速度2200～4500m/分で得られた、ポリエステル半延伸糸をオーバーフィード量0.5～5.0%、非接触型ヒーター温度160～210℃、0.01～0.30秒間セットして得ることができる。

- 5 一方、高収縮繊維を構成するポリエステルとしては、イソフタル酸を共重合（好ましくは酸成分基準として5～30モル%共重合）したポリエチレンテレフタレートが好ましく採用される。かかるポリエステルの用いた場合、高収縮繊維は、例えば、紡糸速度を1000～1500m/分として一旦巻き取ったポリエステル未延伸糸を、延伸倍率2.5～3.5倍、セット温度150～180℃で延  
10 伸、熱セットすることにより得ることができる。この際、高収縮繊維の伸度を45～60%の範囲とするのが好ましい。

上記ポリエステル異収縮混繊維糸は、上述した低収縮繊維と高収縮繊維とを交絡させることが好ましい。この交絡方法は特に制約されないが、空気交絡処理が好ましく採用される。この場合、両者の使用割合はと高収縮繊維鞘糸：低収縮繊維  
15 =25：75～75：25（重量）が好ましい。空気交絡方法としては、インターレース、タスラン加工の何れであってもよい。得られた交絡糸には、必要に応じて撚糸、あるいはサイジング熱セットなどの後処理を施してもよい。

以上に説明したポリエステル異収縮混繊維糸を、例えば、経およびまたは緯糸に用いて製織し、リラックス熱処理を施すことにより、嵩高性に優れた織物と  
20 することができる。該織物には、上記リラックス熱処理を施してから、あるいはこれと同時にアルカリ減量を行ってもよい。この場合のアルカリ減量率は、目的とする嵩高性などに応じて、5～30重量%の範囲から適宜選択することができる。

本発明の第3の目的は、第1の目的に加え、高級梳毛感があり、ストレッチ感  
25 や、ノングリッター効果に優れた布帛が得られるポリエステル混繊維糸を提供することにある。そして、かかる目的は、次のポリエステル異収縮混繊維糸によって達成される。

すなわち、前述した特定の触媒の存在下で重縮合して得られたポリエステルポ

リマーを主成分として含有するポリエステル異収縮混繊維糸において、高収縮繊維と低収縮繊維のいずれもが、2種類のポリエステルがサイドバイサイド型又は偏心芯鞘型に複合化された潜在捲縮性複合繊維であり、低収縮繊維の収縮率が0.5～8.0%、高収縮繊維の沸水収縮率が10%以上であるポリエステル異収縮混繊維糸である。

上記のポリエステル異収縮混繊維糸において、低収縮繊維および低収縮繊維は、いずれも、前述した特定のポリエステルポリマーのうち、2種類のポリエステルがサイドバイサイド型または偏心芯鞘型に複合化された潜在捲縮性複合繊維である。この際、該複合繊維を構成するポリエステルの組合せとしては、後述するポリエステルのうち異なるポリエステルの組合せであってもよいし、同じポリエステルであっても固有粘度が互いに異なるポリエステルの組合せであってもよい。

なかでも、低収縮繊維としては、固有粘度の異なるポリエチレンテレフタレートと複合化した複合繊維が好ましい。かかる複合繊維からは、より柔らかく繊細な感触の布帛が得られる。複合繊維を構成するポリエステルの固有粘度（オルソクロロフェノール溶媒を使用し、温度30℃で測定）としては、製糸安定性や潜在捲縮の発現のしやすさなどから、低収縮成分が0.50～1.0の範囲、高収縮成分が0.35～0.55の範囲、その差が0.15以上であることが好ましい。

一方、高収縮繊維としては、イソフタル酸を全酸成分を基準として8～15モル%共重合したポリエチレンテレフタレートと、実質的に共重合成分を含まないポリエステルとを複合化した複合繊維であることが好ましい。

また、低収縮繊維の沸水収縮率が0.5%未満の場合は、高級梳毛感が得られない傾向にある。一方、沸水収縮率が8.0%を越える場合は、後述する高収縮繊維との収縮差が小さくなり、優れた高級梳毛感やストレッチ性が得られない傾向にある。低収縮繊維の沸水収縮率は、好ましくは2.0～6.0%である。

後で低収縮繊維の製造方法については詳述するが、低収縮繊維が、熔融紡糸において引取速度2000～4000m/分で引取り、これに弛緩熱処理を施した複合繊維であることが好ましい。かかる複合繊維を用いたとき、より柔らかく繊

細な感触を有する高級梳毛感に優れた布帛が得られる。

一方、高収縮繊維の沸水収縮率が10%未満では、ストレッチ性が低くなる傾向にある。また、低収縮繊維の収縮率との差が十分なものとならず、優れた高級梳毛感も得られにくい。高収縮繊維の沸水収縮率は、好ましくは10～50%、

5 より好ましくは10～40%である。

高収縮繊維の沸水処理後の捲縮率が1.5%以上であることが好ましい。捲縮率が1.5%未満では、ストレッチ性があまり高くなりすぎず高級梳毛感も得られにくい。

上記ポリエステル異収縮混織系においては、上記の低収縮繊維と高収縮繊維とを混織交絡して混織系とし、これを熱処理して、高収縮繊維が主に芯部に、低伸度繊維が主に鞘部に配された構造とすることができ。しかも、芯部と鞘部では、低収縮繊維と高収縮繊維の収縮率の違いからそれぞれクリンプの向きや周期の異なった捲縮となって現れ、しかもそれらの異なった捲縮が混織系の芯部と鞘部でそれぞれ発現するため、2段の捲縮構造が形成される。この2段捲縮構造が、  
10 高級梳毛感を布帛にもたらし、同時に十分なストレッチ性が発現する。また、前述した低収縮繊維が鞘部に配されることによって、従来にない極めて優れた高級梳毛感が得られることがわかった。

低収縮繊維の単繊維繊度は0.05～3.5 d t e x、高収縮繊維の単糸繊度は0.55～15.0 d t e xであることが好ましい。また、低収縮繊維の単繊維繊度が、高収縮繊維の単繊維繊度より低いことが好ましく、その差が、0.5 d t e x以上であることが好ましく、より好ましくは1.0 d t e x以上である。かかる繊度の差とすることにより、芯部と鞘部とでクリンプの大きさの異なる捲縮が発現して明瞭な2段捲縮構造が形成され、また、より繊細な感触となり高級梳毛感に優れた布帛が得られる。

25 上記ポリエステル異収縮混織系は、高収縮繊維と低収縮繊維とが混織交絡してなる混織系であるが、交絡数があまり低いと高収縮繊維と低収縮繊維との絡みが不十分となって布帛表面が粗野な外観となりやすく、逆に高くなり過ぎると繊維間空隙が減少し、布帛のふくらみが不十分なり、高級梳毛感が得られにくくなる

。このため、交絡数は10～90個/mの範囲が好ましく、より好ましくは15～50個/mの範囲である。

また、上記ポリエステル異収縮混繊糸は、このように高収縮繊維及び低収縮繊維を混繊交絡してなるものであり、従来のような仮撚加工の工程を経ずに製造できるものである。このため、本発明の混繊糸からは、仮撚加工時に繊維断面が変形することにより生じるグリッターやテカりのない、いわゆる、ノングリッター効果に優れた布帛を得ることができる。

したがって、低収縮繊維および高収縮繊維の単繊維断面形状は特に制限されないが、ノングリッター効果を得るためには、仮撚加工糸のように潰れて変形した断面は好ましくない。

以上のポリエステル異収縮混繊糸は、例えば以下の方法でより製造することができる。

低収縮繊維は、ペレット状となした2種類のポリエステルの常法で乾燥し、スクリュウ押出機を備えた通常の熔融紡糸設備で熔融し、サイドバイサイド型あるいは偏心芯鞘型に複合紡糸し、冷却し、適切な油剤を付与し、延伸することなく引取速度2000～4000m/分で引取って潜在捲縮性複合繊維とする。引取速度を4000m/分を越える場合は、後述する弛緩熱処理を施して複合繊維の沸水収縮率を0.5～8.0%に調節するのが難しくなり、高級梳毛感を有する布帛が得られ難くなる傾向にある。一方、引取速度が2000m/分未満の場合には、得られる複合繊維が脆弱となり易く、混繊糸とする際の取扱い性が悪くなる傾向にある。

このような収縮率差を内在する潜在捲縮性複合繊維においては、上記範囲の紡糸速度で引取った複合繊維を、熱処理条件を調整して弛緩熱処理することにより、沸水収縮率を0.5～8.0%の低収縮糸を得ることができる。例えば、引取られた複合繊維を一旦巻き取った後、少なくとも2個の回転ローラー間にヒーターを設置した熱処理装置に通し、弛緩熱処理を施し、沸水収縮率0.5～8.0%の低収縮繊維とする。上記ヒーターは非接触タイプが工程通過性の面で好ましい。この際、弛緩率は、前述の紡糸速度などによっても異なるが、1～45%の



範囲が好ましく、より好ましくは1～10%の範囲である。弛緩率が1%未満の場合は、収縮率が8%よりも高くなりやすい。一方、弛緩率が45%を超える場合には、弛緩熱処理中に走行糸条がローラーに巻きつくことが多くなる。

この際、ヒーター温度は180～280℃が好ましく、より好ましくは200  
5 ～260℃の範囲である。ヒーター温度が180℃未満の場合には、沸水収縮率が10%を越えやすくなる。一方、ヒーター温度が280℃を超える場合には、ヒーター付近で断糸が発生しやすくなる。

一方、高収縮繊維は、次の方法により得ることができる。2種類の異なるポリエステルペレットを公知の複合紡糸口金から熔融紡出し、1000～4000m/  
10 分で巻き取った後、得られた未延伸糸を延伸する。この際、未延伸糸をこのように一旦巻き取らず、紡糸後直接延伸を行ってもよい。

延伸は、予熱温度を30～100℃の範囲、熱セット温度を140～280℃の範囲で行うのが好ましい。予熱温度が30℃未満の場合は、不均一な延伸となり、品質斑の多い繊維となりやすい。一方、予熱温度が100℃を超える場合は  
15 、ローラー上での糸揺れが大きくなり糸斑が大きいなど、紡糸性が不安定となる傾向にある。また、熱セット温度が140℃未満の場合は、延伸が安定して行えず、延伸斑が発生し、毛羽や染色斑が発生しやすくなる。一方、熱セット温度が280℃を超える場合は、熱セット中に断糸が発生しやすくなる。

延伸倍率は紡糸速度によって異なるが、延伸後の高収縮繊維の伸度が25～6  
20 5%となるように設定するのが好ましい。伸度が25%未満となるような延伸倍率に設定すると、延伸での断糸、毛羽が多くなる。逆に伸度が65%を超えるような延伸倍率に設定すると、得られる高収縮繊維にマルチフィラメントに未延伸が見られることが多く好ましくない。

このようにして得られた、低収縮繊維と高収縮繊維とを引き揃え、1～5%の  
25 オーバーフィードを掛けつつ、公知のインターレースノズルを用いて、交絡度が15～90個/mとなるようにノズル圧空圧を調整し、混織交絡して、本発明のポリエステル混織糸を得ることができる。

得られたポリエステル異収縮混織糸は、製織または製編され、一般的に行われ

る、精練、染色、仕上げ加工処理を経て、潜在捲縮が発現し、高級梳毛感、ストレッチ性、ノングリッター効果に優れた織編物とすることができる。

### 実施例

- 5     以下、実施例により、本発明を更に具体的に説明する。なお、実施例 1～3、比較例 1～3 における各項目は次の方法で測定した。

(1) チタン金属元素含有量、リン元素含有量

- 粒状のポリエステル試料をアルミ板上で加熱溶融した後、圧縮プレス機で平坦面を有する試験成型体を作成し、理学電気工業株式会社製蛍光 X 線測定装置 3 2 7 0 E を用いてチタン金属元素含有量およびリン元素含有量を測定した。
- 10

(2) 固有粘度

オルソクロロフェノールを溶媒として使用し 3 5℃で測定した。

(3) 嵩高性

嵩高性をウール梳毛 (S t) と各水準を測定し、夫々 1～5 級に等級化した。

- 15     (4) 布帛毛羽

毛羽の少なさを評価し、最も毛羽の少ないものを 5 級とし、夫々 1～5 級に等級化した。

(5) 濃染性

- 全て黒色分散染料で同一条件にて染色し、目視にて判定し深みのある濃色のものを 5 級とし、夫々 1～5 級に等級化した。
- 20

また、実施例 4～10、比較例 4～5 における各項目は次の方法で測定した。  
固有粘度は (1) の方法で測定した。

(6) 沸水収縮率 (%)

J I S   L 1 0 1 3   8. 1 8. 1   B 法に準じて測定した。

- 25     (7) 捲縮率

1 2 2 5 / 2 5 0 0 m N × 9 × 表示テックス (5 0 m g × 表示デニール) の張力をかけてカセ枠に巻取り、約 3 3 0 0 d t e x (3 0 0 0 d e) のカセを作る。  
カセ作製後、カセの一端に 4 9 / 2 5 0 0 m N × 9 × 表示テックス + 4 9 / 2

- 5 mN×9×表示テックス（2 mg×表示デニール+200 mg×表示デニール）の荷重を付加し1分間経過後の長さL0（cm）を測定する。次いで、49/25 mN×9×表示テックス（200 mg×表示デニール）の荷重を除去した状態で、100℃の沸騰水中にて20分間処理する。沸水処理後49/2500 mN×9×表示テックス（2 mg×表示デニール）の荷重を除去し、24時間自由な状態で自然乾燥する。自然乾燥した試料に再び49/2500 mN×9×表示テックス+49/25 mN×9×表示テックス（2 mg×表示デニール+200 mg×表示デニール）の荷重を付加し、1分間経過後の長さL1（cm）を測定する。次いで、49/25 mN×9×表示テックス（200 mg×表示デニール）の荷重を除去し、1分間経過後の長さL2を測定し、次の全捲縮率を算出した。なお、測定は10回行い、その平均値を求めた。

$$\text{捲縮率 (\%)} = [(L1 - L2) / L0] \times 100$$

(8) 交絡度 (ヶ/m)

JIS L1013 8.15 に準じて測定した。

#### 15 (9) ストレッチ率

- 5 cm×20 cmの試験片を、自動記録装置付き引張試験機を用いて初荷重20 gをかけてつかみ間隔が10 cmになるように試験片をつかみ、引張速度30 cm/minで1.5 kg定荷重まで伸ばした後、直ちに同速度でもとの位置に戻し、荷重—伸長曲線を描く。ストレッチ率は、上記の1.5 kg定荷重まで伸ばした後、直ちに同速度でもとの位置に戻す寸前の、伸長距離をL cm（0.01 cmまで）とするとき、次式で表わされる。

$$ST = [L / 10] \times 100 (\%)$$

(10) 高級梳毛感、ノングリッター効果

- 混繊糸を経192本/3.79 cm、緯144本/3.79 cmの綾織物に製織し、青色に染色し、熟練者5名により、高級梳毛感（柔らかく繊細な感触、膨らみ感）、ノングリッター効果を評価した。その結果を、良好、不良で示した。

(11) ポリマー吐出状態

紡糸中に、紡糸口金より吐出されているポリマーの吐出状態を観察し、次の基

準で吐出状態を格付けした。複合紡糸開始2日後に観察を行った。

レベル1：吐出糸条がほぼ一定の流下線を描いて、安定に走行している

レベル2：吐出糸条に小さな屈曲、ピクツキ、旋回等が見られる。

レベル3：吐出糸条が大きく屈曲、ピクツキあるいは旋回している。一部ポリマ

5 ーが紡糸口金面に接触し、断糸が頻発している。

(12) 毛羽数 (個/10<sup>6</sup>m)

パッケージ巻き (あるいはパーン巻き) としたポリエステル混繊糸250個を、毛羽検出装置付きの整経機に掛けて、400m/minの速度で、42時間整経引き取りした。整経機が停止するごとに、目視で毛羽の有無を確認し、確認された毛羽の全個数を繊維糸条長10<sup>6</sup>mあたりに換算し、毛羽数とした。

10

#### 実施例1

##### チタン化合物の調製：

内容物を混合攪拌できる機能を備え付けた2Lの三口フラスコを準備し、その中にエチレングリコール919gと酢酸10gを入れて混合攪拌した中に、チタンテトラブトキシド71gをゆっくり徐々に添加し、チタン化合物のエチレングリコール溶液 (透明) を得た。以下、この溶液を「TB溶液」と略記する。本溶液のチタン原子濃度は1.02%であった。

15

##### リン化合物の調製：

内容物を加熱し、混合攪拌できる機能を備え付けた2Lの三口フラスコを準備し、その中にエチレングリコール656gを入れて攪拌しながら100℃まで加熱した。その温度に達した時点で、モノラウリルホスフェートを34.5g添加し、加熱混合攪拌して溶解し、透明な溶液を得た。以下、この溶液を「P1溶液」と略記する。

20

##### 触媒の調製：

引き続き、100℃に加熱コントロールした上記のP1溶液 (約690g) の攪拌状態の中に、先に準備したTB溶液310gをゆっくり徐々に添加し、全量を添加した後、100℃の温度で1時間攪拌保持し、チタン化合物とリン化合物との反応を完結させた。この時のTB溶液とP1溶液との配合量比は、チタン原

25

子を基準として、リン原子のモル比率が2.0に調整されたものとなっていた。  
この反応によって得られた生成物は、エチレングリコールに不溶であったため、  
白濁状態で微細な析出物として存在した。以下、この溶液を「TP1-2.0触  
媒」と略記する。

- 5 得られた反応析出物を分析する為、一部の反応溶液を目開き5 $\mu$ のフィルター  
でろ過し、その析出反応物を固体として採取した後、水洗、乾燥した。得られた  
析出反応物をXMA分析法で、元素濃度の分析を行った結果、チタン12.0%  
、リン16.4%であり、チタン原子を基準として、リン原子のモル比率は、2  
、1であった。さらに、固体NMR分析を行ったところ、次のような結果を得た  
10 。C-13 CP/MAS（周波数75.5Hz）測定法で、チタンテトラブト  
キシドのブトキシド由来のケミカルシフト14ppm、20ppm、36ppm  
ピークの消失が認められ、また、P-31 DD/MAS（周波数121.5H  
z）測定法で、従来モノラウリルホスフェートでは存在しない新たなケミカルシ  
フトピーク22ppmを確認した。これらより、本条件で得られた析出物は、  
15 明らかにチタン化合物とリン化合物とが反応して新たな化合物となっていること  
を示す。

さらに、予め225部のオリゴマーが滞留する反応器内に、攪拌下、窒素雰  
囲気で255℃、常圧下に維持された条件下に、179部の高純度テレフタル酸と  
95部のエチレングリコールとを混合して調製されたスラリーを一定速度供給し  
20 、反応で発生する水とエチレングリコールを系外に留去ながら、エステル化反応  
を4時間し反応を完結させた。この時のエステル化率は、98%以上で、生成さ  
れたオリゴマーの重合度は、約5~7であった。

このエステル化反応で得られたオリゴマー225部を重縮合反応槽に移し、重  
縮合触媒として、上記で作成した「TP1-2.0触媒」を3.34部投入した  
25 。引き続き系内の反応温度を255から280℃、また、反応圧力を大気圧から  
60Paにそれぞれ段階的に上昇及び減圧し、反応で発生する水、エチレングリ  
コールを系外に除去しながら重縮合反応を行った。

重縮合反応の進行度合いを、系内の攪拌翼への負荷をモニターしながら確認し

、所望の重合度に達した時点で、反応を終了した。その後、系内の反応物を吐出部からストランド状に連続的に押し出し、冷却、カッティングして、約3 mm程度の粒状ペレットを得た。得られたポリエチレンテレフタレートの固有粘度は0.630であった。

- 5 このペレットを原料とし、紡糸速度3200m/分で紡糸して得られた90 d t e x / 24フィラメント（単繊維繊度3.8 d t e x）のポリエステル半延伸糸を、オーバーフィード量1.5%、セット温度185℃（プレートヒーター）、熱処理時間0.05秒間で処理し、沸水収縮率0%とした糸を鞘糸とした。

- 10 一方、上記触媒調整は同様に行ったあと更にイソフタル酸を10.0%共重合したポリエステル（固有粘度：0.640）のペレットを原料とし、紡糸速度1300m/分で紡糸し、一旦未延伸糸を採取した後、該未延伸糸を延伸倍率3.2倍、セット温度160℃で延伸・熱セットした、沸水収縮率15%の別延糸91 d t e x / 15フィラメント（単繊維繊度6 d t e x）を芯糸とした。

- 15 そして、高収縮繊維（芯糸側）のオーバーフィード量3%、低収縮繊維（鞘糸側）のオーバーフィード量7%の下に、圧空圧784 k P a、400m/分の速度でタスラン加工を行って、芯-鞘構造の空気交絡混織糸を得た。

- 20 得られた空気交絡混織糸を1200 T / M [15300 / (d t e x / 1.1)<sup>1.2</sup>; d t e x = 181] に加撚した撚糸を経緯に用い、2 / 2の綾組織で、生機密度経42.2本 / c m、緯21.9本 / c mで製織した。この生機を100℃で20秒予備リラックスし、サーキュラーリラクサーによりトップ温度120℃で40分リラックスし、風乾後プレセットで充分経、緯に収縮させてから、13重量%のアルカリ減量を行った。次いで、液流染色機で分散染料を用いて135℃、60分間染色を行い、仕上げた。得られた染色布の評価結果を表1に示す。得られた織物は、ウールに近似した風合いを有していた。

#### 25 比較例 1

実施例1において、重縮合触媒を、三酸化アンチモンの1.3%濃度エチレングリコール溶液に変更し、その投入量を4.83部とし、さらに安定剤としてトリメチルホスフェートの25%エチレングリコール溶液0.121部を投入した

こと以外は同様の操作を行って、固有粘度0.630のポリエチレンテレフタレートと、これにイソフタル酸を10.0モル%共重合したポリエステルを得た。これらを用いて、実施例1と同様にして、異収縮混織糸を製糸し、染色布を得た。評価結果を表1に示す。

#### 5 比較例2

- 実施例1において、重縮合触媒として、実施例1で調整したTB溶液のみを使用し、その投入量を1.03部としたこと以外は同様の操作を行って、固有粘度0.630のポリエチレンテレフタレートと、これにイソフタル酸を10.0モル%共重合したポリエステルを得た。これらを用いて、実施例1と同様にして、異収縮混織糸を製糸し、染色布を得た。評価結果を表1に示す。

表1

	実施例1	比較例1	比較例2
重合触媒	TP1-2.0	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TB溶液
嵩高性	4-5	4-5	4-5
毛羽	5	3-4	5
濃染性	4-5	4	2-3

#### 15 実施例2

- テレフタル酸ジメチル100部とエチレングリコール70部との混合物に、テトラ-*n*-ブチルチタネート(TBT)0.009部を加圧反応が可能なステンレス製容器に仕込み、0.07MPaの加圧を行い140℃から240℃に昇温しながらエステル交換反応させた後、トリエチルホスホノアセテート(TEPA)0.035部を添加し、エステル交換反応を終了させた。

その後、反応生成物を重合容器に移し、290℃まで昇温し、26.67Pa以下の高真空にて重縮合反応を行って、固有粘度0.630、ジエチレングリコール量が1.5%であるポリエステルを得、これを常法に従いペレット化した。

このペレットを原料とし、紡糸速度3200m/分で紡糸して得られた90 dtex/24フィラメント（単繊維繊度3.8 dtex）のポリエステル半延伸糸を、オーバーフィード量1.5%、セット温度185℃（プレートヒーター）、熱処理時間0.05秒間で処理し、沸水収縮率0%とした糸を低収縮繊維とした

5。

一方、上記重縮合は同様に行った後、さらにイソフタル酸を10.0%共重合したポリエステル（固有粘度：0.640）のペレットを原料とし、紡糸速度1300m/分で紡糸し、一旦未延伸糸を採取した後、該未延伸糸を延伸倍率3.2倍、セット温度160℃で延伸・熱セットした、沸水収縮率15%の別延糸91 dtex/15フィラメント（単繊維繊度6 dtex）を高収縮繊維とした。

10

そして、高収縮繊維（芯糸側）のオーバーフィード量3%、低収縮繊維（鞘糸側）のオーバーフィード量7%の下に、圧空圧784kPa、400m/分の速度でタスラン加工を行って、芯-鞘構造の空気交絡混織糸を得た。

得られた空気交絡混織糸を1200T/M〔15300/（dtex/1.1<sup>1/2</sup>；dtex=181）〕に加撚した撚糸を経緯に用い、2/2の綾組織で、生機密度経42.2本/cm、緯21.9本/cmで製織した。この生機を100℃で20秒予備リラックスし、サーキュラーリラクサーによりトップ温度120℃で40分リラックスし、風乾後プレセットで充分経、緯に収縮させてから、13重量%のアルカリ減量を行った。次いで、液流染色機で分散染料を用いて135℃、60分間染色を行い、仕上げた。得られた染色布の評価結果を表2に示す。得られた織物は、ウールに近似した風合いを有していた。

20

### 実施例3

実施例2において、チタン化合物として、下記方法にて合成したトリメリット酸チタン（TMT）0.016部に変更したこと以外は同様の操作を行った。得られた染色布の評価結果を表2に示す。

25

トリメリット酸チタンの合成方法：

無水トリメリット酸のエチレングリコール溶液（0.2%）にテトラブトキシチタンを無水トリメリット酸に対して1/2モル添加し、空气中常圧下で80℃



に保持して60分間反応させて、その後、常温に冷却し、10倍量のアセトンによって生成触媒を再結晶化させ、析出物をろ紙によって濾過し、100℃で2時間乾燥させて、目的とするチタン化合物を得た。

#### 比較例4

- 5     テレフタル酸ジメチル100部とエチレングリコール70部との混合物に、酢酸カルシウム一水和物0.064重量部を加圧反応が可能なステンレス製容器に仕込み、0.07MPaの加圧を行い140℃から240℃に昇温しながらエステル交換反応させた後、56重量%濃度のリン酸水溶液0.044重量部を添加し、エステル交換反応を終了させた。
- 10    その後、反応生成物を重合容器に移し、三酸化二アンチモンを表に示す量を添加して290℃まで昇温し、26.67Pa以下の高真空にて重縮合反応を行ってポリエステル（固有粘度0.630）を得、これを常法に従いペレット化した。さらに、このポリエステルにイソフタル酸を10%共重合したポリエステル（固有粘度0.640）を得、これを常法に従いペレット化した。これらのペレ
- 15    トに用いて、実施例2と同様の操作を行なった。得られた染色布の評価結果を表2に示す。

表 2

		実施例 2	実施例 3	比較例 3
Ti 化合物	種類	TBT	TMT	—
	含有量(mmol%)	5	5	—
P 化合物	種類	TEPA	TEPA	—
	含有量(mmol%)	30	30	—
Sb 化合物	種類	—	—	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	含有量(mmol%)	—	—	31
M <sub>P</sub> /M <sub>Ti</sub>		6	6	—
M <sub>P</sub> +M <sub>Ti</sub> (mmol%)		35	35	—
嵩高性		4-5	4-5	4-5
毛羽		5	5	3-4
濃染性		4-5	4-5	4

実施例 4

- 5 チタン化合物、リン化合物、触媒の調製、及び、オリゴマーの生成は、実施例 1 と同様にして行った。

得られたオリゴマー 225 部を重縮合反応槽に移し、重縮合触媒として、上記で作成した「TP1-2.0 触媒」を 3.34 部投入した。引き続き系内の反応温度を 255 から 280℃、また、反応圧力を大気圧から 60 Pa にそれぞれ段階的に上昇及び減圧し、反応で発生する水、エチレングリコールを系外に除去しながら重縮合反応を行った。

- 10

重縮合反応の進行度合いを、系内の攪拌翼への負荷をモニターしながら確認し、所望の重合度に達した時点で、反応を終了した。その後、系内の反応物を吐出部からストランド状に連続的に押し出し、冷却、カッティングして、それぞれ、

固有粘度が0.63、0.55、0.43のポリエチレンテレフタレートペレットを得た。

上記で作成した「TP1-2.0触媒」を用い、161部の高純度テレフタル酸、18部の高純度イソフタル酸と95部のエチレングリコールとを用いてエステル交換、共重合を行い、イソフタル酸が全酸成分を基準として10モル%共重合された、固有粘度0.63のポリエチレンテレフタレート系共重合ポリエステルをペレットとして得た。

上記ポリエチレンテレフタレート系共重合ポリエステルと、前述した固有粘度が0.43のポリエチレンテレフタレートとを、複合重量比50/50でサイドバイサイド型に複合熔融紡糸（熔融紡糸温度：280℃、熔融粘度差：70 Pa・sec）し、捲取速度1450m/分で巻き取った後、延伸倍率2.4倍、延伸速度600m/分、延伸温度90℃、熱セット温度230℃として延伸、熱セットし、110デンテックス24フィラメントの高収縮繊維を得た。

一方、前述した、固有粘度0.63のポリエチレンテレフタレートと、固有粘度0.43のポリエチレンテレフタレートとを、複合重量比50/50でサイドバイサイド型に複合熔融紡糸（熔融紡糸温度：285℃、熔融粘度差：70 Pa・sec）し、捲取速度3000m/分で巻き取った後、70dtex、24フィラメントの複合繊維を得た。得られた複合繊維を、230℃（弛緩熱処理温度）に設定した非接触型スリットヒーターに通し、弛緩率3.5%、通過速度400m/分にて弛緩熱処理を施し低収縮繊維とし、前記の高収縮繊維と合わせてインターレースノズルの圧空圧0.2MPaにて混織交絡処理を施し捲き取った。得られた混織糸は183dtex、48フィラメント、交絡度は35ヶ/mであった。

いずれの複合繊維の紡糸においても、紡糸口金吐出孔周辺に異物の蓄積が認められず、ポリマー吐出状態は長期間にわたり安定であり、得られたポリエステル混織糸は、毛羽が少なく品質の優れたものであった。また、低収縮繊維の沸水収縮率、高収縮繊維の沸水収縮率と捲縮率は表1のとおりであった。

上記混織糸を製織し、織物の風合いを評価した結果、色調が良好であり、スト

レッチ性、ノングリッター効果に優れ、繊細な感触および適度なふくらみがあり高級梳毛感に優れていた。

#### 実施例 5

- 5 高収縮繊維を製造する際の熱セット温度を 230℃から 250℃に、低収縮繊維を製造する際の弛緩率を 3.5%から 6%に変更した以外は、実施例 4 と同様にして混織糸を得た。評価結果を表 3 に示す。得られた布帛の色調は良好であった。

#### 実施例 6

- 10 高収縮繊維を製造する際の熱セット温度を 230℃から 150℃に、低収縮繊維を製造する際の弛緩率を 3.5%から 8%に変更した以外は、実施例 4 と同様にして混織糸を得た。評価結果を表 3 に示す。得られた布帛の色調は良好であった。

#### 比較例 4

- 15 ポリエステルの重合触媒としてアンチモン化合物を使用したこと以外は実施例 4 と同様にした。紡糸では、紡糸口金吐出孔周辺に異物が多く蓄積し、ポリマー吐出状態はピクツキ、旋回、口金面への付着が多く、得られたポリエステル混織糸は、毛羽が極めて多いものであった。布帛の色調は実施例 4 よりも悪かった。

表 3

		実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 4
吐出状態	高収縮繊維	1	1	1	3
	低収縮繊維	1	1	1	3
低収縮繊維	収縮率(%)	5	4	1	6
高収縮繊維	収縮率(%)	16	11	26	15
	捲縮率	3.0	1.5	7.9	3.0
混繊系の毛羽(個/10 <sup>6</sup> m)		0.1	0.2	0.2	2.0
ストレッチ率		23	19	30	26
高級梳毛感		良好	良好	良好	良好
ノングリッター効果		良好	良好	良好	良好

## 実施例 7

- 5     テレフタル酸ジメチル100部とエチレングリコール70部との混合物に、テトラ-*n*-ブチルチタネート0.009部を加圧反応が可能なステンレス製容器に仕込み、0.07MPaの加圧を行い140℃から240℃に昇温しながらエステル交換反応させた後、トリエチルホスホノアセテート0.035部を添加し、エステル交換反応を終了させた。その後、反応生成物を重合容器に移し、29
- 10    0℃まで昇温し、26.67Pa以下の高真空にて重縮合反応を行い、それぞれ所望の重合度に達した時点で反応を終了して、固有粘度0.63、0.55、0.43のポリエチレンテレフタレートを得、これを常法によりペレット化した。

- また、テレフタル酸ジメチル90部、イソフタル酸ジメチル10部、及び、エチレングリコール70部の混合物にテトラ-*n*-ブチルチタネート0.009部
- 15    を仕込み、上記と同様の方法によりエステル交換、重合反応を行い、イソフタル酸が全酸成分を基準として10モル%共重合された、固有粘度0.63のポリエチレンテレフタレート系ポリエステルを得、これを常法によりペレット化した。

上記イソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレート系ポリエステルのペレッ

トと、前述した固有粘度が0.43のポリエチレンテレフタレートのパelletとを、複合重量比50/50でサイドバイサイド型に複合熔融紡糸（熔融紡糸温度：280℃、熔融粘度差：70 Pa・sec）し、捲取速度1450m/分で巻き取った後、延伸倍率2.4倍、延伸速度600m/分、延伸温度90℃、熱セット温度230℃として延伸、熱セットし、110デシテックス24フィラメントの高収縮繊維を得た。

一方、前述した、固有粘度0.63のポリエチレンテレフタレートのパelletと、固有粘度0.43のポリエチレンテレフタレートのパelletとを、複合重量比50/50でサイドバイサイド型に複合熔融紡糸（熔融紡糸温度：285℃、熔融粘度差：70 Pa・sec）し、捲取速度3000m/分で巻き取った後、70デシテックス24フィラメントの複合繊維を得た。得られた複合繊維を、230℃（弛緩熱処理温度）に設定した非接触型スリットヒーターに通し、弛緩率3.5%、通過速度400m/分にて弛緩熱処理を施し低収縮繊維とし、前記の高収縮繊維と合わせてインターレースノズルの圧空圧0.2MPaにて混織交絡処理を施し捲き取った。得られた混織糸は183dtex/48フィラメント、交絡度は35ヶ/mであった。

いずれの複合繊維の紡糸においても、紡糸口金吐出孔周辺に異物の蓄積が認められず、ポリマー吐出状態は長期間にわたり安定であり、得られたポリエステル混織糸は、毛羽が少なく品質の優れたものであった。また、低収縮繊維の沸水収縮率、高収縮繊維の沸水収縮率と捲縮率は表4のとおりであった。

上記混織糸を製織し、織物の風合いを評価した結果、色調が良好であり、ストレッチ性、ノングリッター効果に優れ、繊細な感触および適度なふくらみがあり高級梳毛感に優れていた。

#### 実施例8

高収縮繊維を製造する際の熱セット温度を230℃から250℃に、低収縮繊維を製造する際の弛緩率を3.5%から6%に変更した以外は、実施例7と同様にして混織糸を得た。評価結果を表4に示す。得られた布帛の色調は良好であった。

### 実施例 9

高収縮繊維を製造する際の熱セット温度を 230℃から 150℃に、低収縮繊維を製造する際の弛緩率を 3.5%から 8%に変更した以外は、実施例 7 と同様に混織糸を得た。評価結果を表 4 に示す。得られた布帛の色調は良好であった。

### 実施例 10

高収縮繊維を、110 d t e x / 24 フィラメントから 56 d t e x / 12 フィラメントに変更した以外は実施例 7 と同様に混織糸を得た。評価結果を表 4 に示す。得られた布帛の色調は良好であった。

### 10 比較例 5

テレフタル酸ジメチル 100 部とエチレングリコール 70 部との混合物に、酢酸カルシウム一水和物 0.064 重量部を加圧反応が可能なステンレス製容器に仕込み、0.07 MP a の加圧を行い 140℃から 240℃に昇温しながらエステル交換反応させた後、56 重量%濃度のリン酸水溶液 0.044 重量部を添加し、エステル交換反応を終了させた。その後、反応生成物を重合容器に移し、三酸化二アンチモンを表に示す量を添加して 290℃まで昇温し、26.67 P a 以下の高真空にて重縮合反応を行い、それぞれ所望の重合度に達した時点で反応を終了して、固有粘度 0.63、0.43 のポリエチレンテレフタレートを得、これを常法によりペレット化した。

20 また、テレフタル酸ジメチル 90 部、イソフタル酸ジメチル 10 部、および、エチレングリコール 70 部との混合物に、酢酸カルシウム一水和物 0.064 重量部を仕込み、上記と同様の方法により、エステル交換し、三酸化二アンチモンを添加して重合反応を行い、イソフタル酸が全酸成分を基準として 10 モル%共重合された、固有粘度 0.63 のポリエチレンテレフタレート系ポリエステルを得、これを常法によりペレット化した。

25 上記の固有粘度 0.63 のポリエチレンテレフタレートのペレットと、イソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレート系ポリエステルのペレットとを用いた以外は、実施例 7 にと同様に高収縮繊維を得た。また、上記の固有粘度 0.

63のポリエチレンテレフタレートのパレットと、固有粘度0.43のポリエチレンテレフタレートのパレットとを用いた以外は、実施例7と同様にして低収縮繊維を得た。さらに、これらの繊維を合わせて、実施例7と同様にして混繊糸とした。

- 5 いずれの繊維の紡糸においても、紡糸口金吐出孔周辺に異物が多く蓄積し、ポリマー吐出状態はピクツキ、旋回、口金面への付着が多く、得られたポリエステル混繊糸は、毛羽が極めて多いものであった。布帛の色調は実施例7よりも悪かった。

10 表4

		実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 5
Ti 化合物	種類	TBT	TBT	TBT	TBT	—
	含有量 (mmol%)	5	5	5	5	—
P 化合物	種類	TEPA	TEPA	TEPA	TEPA	—
	含有量 (mmol%)	30	30	30	30	—
Sb 化合物	種類	—	—	—	—	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	含有量 (mmol%)	—	—	—	—	31
M <sub>P</sub> /M <sub>Ti</sub>		6	6	6	6	6
M <sub>P</sub> +M <sub>Ti</sub> (mmol%)		35	35	35	35	35
吐出状態	高収縮繊維	1	1	1	1	3
	低収縮繊維	1	1	1	1	3
低収縮繊維	収縮率 (%)	6	3	1	5	6
高収縮繊維	収縮率 (%)	14	11	28	15	15
	捲縮率	3.0	1.5	7.9	3.2	3.0
混繊糸の毛羽 (個/10 <sup>6</sup> m)		0.1	0.2	0.2	0.1	2.0
ストレッチ率		23	19	30	24	26
高級梳毛感		良好	良好	良好	良好	良好
ノングリッター効果		良好	良好	良好	良好	良好



### 産業上の利用可能性

- 本発明のポリエステル異収縮混織糸からは、嵩高性を有し、優れた色調を有する布帛を得ることができる。また、該布帛は、上記色調に優れているだけでなく、
- 5 毛羽がほとんどなく極めて高品位なものであるため、高級な衣料用途などに展開可能なものである。

## 請求の範囲

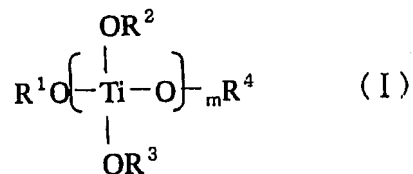
1. いずれもポリエステルポリマーを主成分として含有する、沸水収縮率の異なる2種類の繊維からなる混繊糸であって、

- 5 前記ポリエステルポリマーが、芳香族ジカルボキシレートエステルを、触媒の存在下に、重縮合して得られたものであり、

前記触媒が、下記混合物(1)及び反応生成物(2)から選ばれた少なくとも1種を含むものであって、

前記混合物(1)が、下記成分(A)及び(B):

- 10 (A) (a) 下記一般式(I):



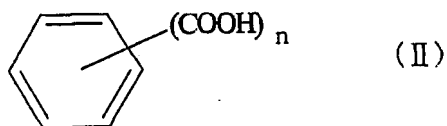
15

[上記式(I)において、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は、それぞれ互に独立に、1～20個の炭素原子を有するアルキル基及びフェニル基から選ばれた1種を表し、 $m$ は1～4の整数を表し、 $m$ が2、3又は4の整数を表すとき、2個、3個又は4個の $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は、それぞれ互に同一であってもよく、あるいは互いに異なっ

- 20 ていてもよい。]

により表されるチタンアルコキシド、及び

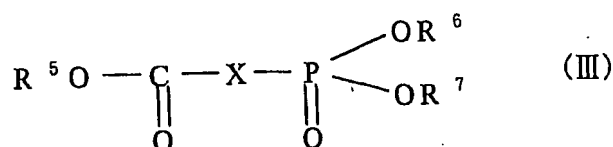
(b) 前記一般式(I)のチタンアルコキシドと、下記一般式(II):



[上記式(II)中、 $n$ は、2～4の整数を表す]

- 25 により表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物、  
からなる群から選ばれた少なくとも1種からなるチタン化合物成分(A)と、

(B) 下記一般式(III):



5 [但し、上記式 (III) 中、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$  及び  $\text{R}^7$  は、それぞれ他から独立に、1～4  
 個の炭素原子を有するアルキル基を表し、X は、 $-\text{CH}_2-$  基及び  $-\text{CH}_2$  (Y) (但し、Y はフェニル基を表す) から選ばれた 1 種を表す]  
 により表される少なくとも 1 種からなるリン化合物成分 (B) との混合物であつて、

10 前記触媒用混合物 (1) は、前記チタン化合物成分 (A) に含まれるチタン元素のミリモル値の、前記芳香族ジカルボキシレートエステルのミリ数値に対する比 (%)  $M_{\text{T}_1}$  及びリン化合物成分 (B) に含まれるリン元素のミリモル値の、前記芳香族ジカルボキシレートエステルのモル数値に対する比 (%)  $M_{\text{p}}$  が、下記式 (i) 及び (ii) :

$$1 \leq M_{\text{p}} / M_{\text{T}_1} \leq 1.5 \quad (\text{i})$$

$$1.0 \leq M_{\text{p}} + M_{\text{T}_1} \leq 10.0 \quad (\text{ii})$$

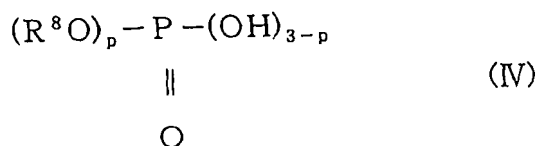
15 を満足する配合量で用いられ、

前記反応生成物 (2) は、下記成分 (C) 及び (D) :

(C) (c) 前記一般式 (I) により表されるチタンアルコキシド、及び

20 (d) 前記一般式 (I) のチタンアルコキシドと、前記一般式 (II) により表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物、  
 からなる群から選ばれた少なくとも 1 種からなるチタン化合物成分 (C) と、

(D) 下記一般式 (IV) :



25

[上記式 (IV) において、 $\text{R}^8$  は 1～20 個の炭素原子を有するアルキル基又は 6～20 個の炭素原子を有するアリール基を表し、p は 1 又は 2 の整数を表す。]  
 により表される少なくとも 1 種のリン化合物からなるリン化合物成分 (D) と、

の反応生成物である

ことを特徴とするポリエステル異収縮混織糸。

2. 前記触媒用混合物 (1) の成分 (A) 及び前記触媒用反応生成物 (2) の成分 (C) の各々において、チタンアルコキシド (a) 及びチタンアルコキシド (c) の各々と、一般式 (II) の芳香族多価カルボン酸またはその無水物との反応モル比が 2 : 1 ~ 2 : 5 の範囲にある、請求の範囲第 1 項に記載のポリエステル異収縮混織糸。

3. 前記触媒用反応生成物 (2) において、成分 (D) の成分 (C) に対する反応量比が、成分 (D) に含まれるリン原子のモル量の成分 (C) に含まれるチタン原子のモル量の比 (P/T i) に換算して、1 : 1 ~ 3 : 1 の範囲内にある、請求の範囲第 1 項または第 2 項に記載のポリエステル異収縮混織糸。

4. 前記触媒用反応生成物 (2) に用いられる一般式 (IV) のリン化合物が、モノアルキルホスフェートから選ばれる、請求の範囲第 1 ~ 3 項のいずれかに記載のポリエステル異収縮混織糸。

5. 前記芳香族ジカルボキシレートエステルが、チタン化合物含有触媒の存在下に、芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと、アルキレングリコールエステルとのエステル交換反応により製造されたジエステルである、請求の範囲第 1 ~ 4 項のいずれかに記載のポリエステル異収縮混織糸。

6. 前記芳香族ジカルボン酸が、テレフタル酸、1, 2-ナフタレンジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸から選ばれ、前記アルキレングリコールが、エチレングリコール、ブチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサンメチレングリコール及びドデカンメチレングリコールから選ばれる、請求の範囲第 1 ~ 5 項のいずれかに記載のポリエステル異収縮混織糸。

7. 2 種類の繊維の沸水収縮率の差が 2 % 以上である、請求の範囲第 1 ~ 6 項のいずれかに記載のポリエステル異収縮混織糸。

8. 2 種類の繊維がいずれも、2 種類のポリエステルポリマーがサイドバイサ

イド型又は偏心芯鞘型に複合化された潜在捲縮性複合繊維であり、一方の繊維の沸水収縮率が0.5～8.0%、他方の繊維の沸水収縮率が10%以上であるポリエステル異収縮混繊維系である、請求の範囲第1～7項のいずれかに記載のポリエステル異収縮混繊維系。

- 5 9. 沸水収縮率の高い繊維（高収縮繊維）の沸水処理後の捲縮率が1.5%以上である、請求の範囲第1～8項のいずれかに記載のポリエステル異収縮混繊維系。

10. 沸水収縮率の低い繊維（低収縮繊維）が、熔融紡糸において引取速度2000～4000m/minで引取り、これに弛緩熱処理を施した繊維である、

- 10 請求の範囲第1～9項のいずれかに記載のポリエステル異収縮混繊維系。

11. 低収縮繊維の単繊維繊度が高収縮繊維のそれよりも大きく、低収縮繊維の単繊維繊度が0.05～3.5d tex、高収縮繊維の単繊維繊度が0.55～15.0d texであり、その繊度差が0.5d tex以上である、請求の範囲第1～10項のいずれかに記載のポリエステル異収縮混繊維系。

- 15 12. 2種類の繊維が、沸水収縮率が5%以下のポリエステル半延伸糸と、沸水収縮率が8%以上のポリエステル糸である、請求の範囲第1～7項のいずれかに記載のポリエステル異収縮混繊維系。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16755

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> D02G3/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> D02G, D02J, C08G63/00-63/91

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPIL

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-212833 A (Toyobo Co., Ltd.), 31 July, 2002 (31.07.02); Claim 32; Par. No. [0007] (Family: none)	1-12
Y	JP 8-209475 A (Nippon Ester Kabushiki Kaisha), 13 August, 1996 (13.08.96), Claims; Par. No. [0008] (Family: none)	1-12
Y	WO 01/00706 A (Teijin Ltd.), 04 January, 2001 (04.01.01), Claims; examples & EP 1110988 A & US 6593447 B	1-7, 10-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  
 "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
26 April, 2004 (26.04.04)

Date of mailing of the international search report  
18 May, 2004 (18.05.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Patent provided by Sughrue Mior, Telephone No. www.sughrue.com

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16755

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-319370 A (Teijin Ltd.), 21 November, 2000 (21.11.00), Claims; examples (Family: none)	1-7, 10-12
Y	JP 2001-323054 A (SK Chemical Co., Ltd.), 20 November, 2001 (20.11.01), Claims; examples & EP 1156070 A & US 2001/56173 A	1-7, 10-12
Y	JP 10-158947 A (Teijin Ltd.), 16 June, 1998 (16.06.98), Claims (Family: none)	8, 9
Y	JP 8-170248 A (Kuraray Co., Ltd.), 02 July, 1996 (02.07.96), Claims (Family: none)	8, 9

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> D02G3/04

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> D02G、D02J、C08G63/00-63/91

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPIL

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-212833 A (東洋紡績株式会社)、 2002.07.31、請求項32、0007 (フアミリーなし)	1-12
Y	JP 8-209475 A (日本エステル株式会社)、 1996.08.13、特許請求の範囲、0008 (フアミリーなし)	1-12
Y	WO 01/00706 A (帝人株式会社)、 2001.01.04、請求の範囲、実施例 & EP 1110988 A & US 6593447 B	1-7、 10-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.04.2004

国際調査報告の発送日

18.5.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

平井 裕彰

4S

9633

電話番号 03-3581-1101 内線 3430



## C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-319370 A (帝人株式会社)、 2000. 11. 21、特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-7、 10-12
Y	JP 2001-323054 A (エスケー ケミカルズ カンパニー リミテッド)、 2001. 11. 20、特許請求の範囲、実施例 & EP 1156070 A & US 2001/56173 A	1-7、 10-12
Y	JP 10-158947 A (帝人株式会社)、 1998. 06. 16、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	8、9
Y	JP 8-170248 A (株式会社 クラレ)、 1996. 07. 02、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	8、9

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05106168 A**(43) Date of publication of application: **27.04.93**

(51) Int. Cl.

**D06M 13/513**  
**A47C 27/12**  
**B68G 11/02**  
**D01F 6/62**  
**D01F 6/84**  
**D04H 1/02**  
**D06M 15/647**

(21) Application number: **03293853**(22) Date of filing: **15.10.91**(71) Applicant: **TEIJIN LTD**

(72) Inventor: **TATSUOKA YASUNORI**  
**TANAKA MAKOTO**  
**KIMURA AKIRA**

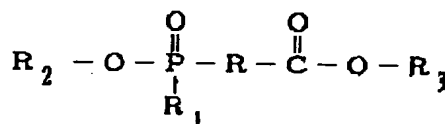
**(54) FLAME-RETARDANT POLYESTER FIBER FOR WADDING**

alkyl, etc., alkyl substituted with one or more reactive groups, etc.; (n) is 1-3).

(57) Abstract:

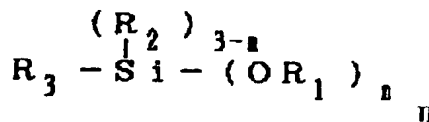
COPYRIGHT: (C)1993,JPO&amp;Japio

**PURPOSE:** To obtain the subject fiber having flame retardancy and excellent softness and smoothness by treating a flame-retardant polyester fiber copolymerized with a specific amount of a specific phosphorus compound with a silicone-based softening and smoothing agent.



I

**CONSTITUTION:** A polyester fiber for wadding having excellent flame-proofness, etc., is produced from a composition obtained by compounding (A) a flame-retardant polyester fiber containing ethylene terephthalate as the main constituent unit of the fiber and copolymerized with 0.3-1.5wt.% (in terms of phosphorus element) of a phosphorus compound of formula I (R is saturated, open-chain or cyclic alkylene, arylene or aralkylene residue; R<sub>1</sub> is 1-6C alkyl, aryl or aralkyl; residues R and/or R<sub>1</sub> may contain one or more hetero atoms, especially F, Cl, Br, O, etc.; R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub> are 1-18C alkyl, aryl or H) with (B) 10-85-wt.% of an aminosiloxane, (C) 10-85wt.% of a terminal-hydroxyl polysiloxane containing hydroxyl group bonded to terminal silicon and (D) 5-25wt.% of an alkoxyasilane of formula II (R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are alkyl; R<sub>3</sub> is



II

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-106168

(43)公開日 平成5年(1993)4月27日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 6 M 13/513				
A 4 7 C 27/12		6908-3K		
B 6 8 G 11/02		6908-3K		
		7199-3B	D 0 6 M 15/ 647	
		7199-3B	13/ 50	

審査請求 未請求 請求項の数 1(全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平3-293853	(71)出願人	000003001 帝人株式会社 大阪府大阪市中央区南本町 1 丁目 6 番 7 号
(22)出願日	平成 3 年(1991)10月15日	(72)発明者	立岡 康則 大阪府茨木市耳原 3 丁目 4 番 1 号 帝人株 式会社大阪研究センター内
		(72)発明者	田中 信 大阪府茨木市耳原 3 丁目 4 番 1 号 帝人株 式会社大阪研究センター内
		(72)発明者	木村 章 愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会 社松山事業所内
		(74)代理人	弁理士 前田 純博

(54)【発明の名称】 詰綿用難燃ポリエステル繊維

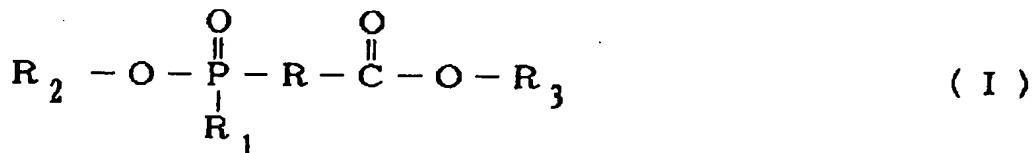
(57)【要約】

【目的】 本発明の目的は難燃性と優れた柔軟平滑性を兼ね備えた詰綿用ポリエステル繊維を提供することにある。

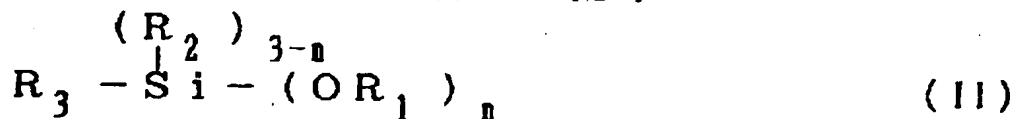
【構成】 主たる構成単位がエチレンテレフタレートであり特定のリン化合物をリン元素として0.3～1.5重量%共重合している難燃性ポリエステル繊維にアミノポリシロキサン10～85重量%、末端の珪素と結合したヒドロキシル基を有する末端ヒドロキシポリシロキサン10～85重量%及び特定のアルコキシシラン化合物5～25重量%からなる組成物を0.1～3重量%付着させてなる詰綿用難燃ポリエステル繊維。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 主たる構成単位がエチレンテレフタレートであり下記一般式I（化1）で表されるリン化合物をリン元素として0.3～1.5重量%共重合している難燃性ポリエステル繊維にアミノポリシロキサン10～85重量%、末端の珪素と結合したヒドロキシル基を有す\*



（但しRは飽和、開鎖状又は環状アルキレン、アリーレン又はアルアルキレン残基を、R<sub>1</sub>は6個迄のC原子を有するアルキル基、アリール基又はアルアルキル基を意味する。また、残基R及び/又はR<sub>1</sub>は1個又は多数個※



（但し、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>はアルキル基、R<sub>3</sub>はアルキル基、アルケニル基、アリール基、1個以上の反応性基で置換されたアルキル基又は1個以上の反応性基で置換されたアルケニル基、nは1～3の整数である。）

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は詰綿用ポリエステル繊維、詳しくはカルボキシホスフィン酸で変性された難燃性ポリエステル繊維をシリコン系柔軟平滑剤で処理した難燃性、平滑性、柔軟性に優れた詰綿用ポリエステル繊維に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より詰綿、特に布団等の詰綿として木綿、ウール、羽毛等が使用され、特に羽毛は平滑性と柔軟性とが特に優れているためこれを使用した布団は極めて優れた風合を呈し高級布団として用いられる。

【0003】近年、ポリエステル繊維が取扱い性が容易で軽く保温性にも優れていることから詰綿として使用されているが、風合がやや粗硬で弾性、反撥性に若干乏しいため、シリコン系の柔軟平滑剤で処理して対応している。

【0004】一方、近年人命尊重、火災予防の観点から布団、詰綿についても難燃化の要求が高まってきている。ポリエステル繊維自体は可燃性ではあるが木綿、ポリプロピレン繊維のように易燃性ではないので、詰綿の防災規格である45°メセナミン法では溶融し単に穴があくだけに留まり防災規格に合格する。

【0005】しかし、上記のシリコン系柔軟平滑剤で処理した詰綿は接炎又は着炎すると、架橋し3次元化しているシリコン化合物が不融化し蠟燭の芯の役目を果

\* 末端ヒドロキシポリシロキサン10～85重量%及び下記一般式II（化2）で表されるアルコキシシラン化合物5～25重量%からなる組成物を0.1～3重量%付着させてなる詰綿用難燃ポリエステル繊維。

## 【化1】

※のヘテロ原子殊にF、Cl、Br、O及びSを含有してもよい。R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は炭素数が1～18のアルキル基、アリール、又は水素原子を表す。）

## 【化2】

たしポリエステル繊維の溶融性を妨げるのでポリエステル繊維は非常に燃え易くなり、防災規格に不合格となる。

【0006】ポリエステル繊維の難燃化技術としては成形後、リン、ハロゲン系難燃剤を付与する後加工法、成形時に添加するブレンド法、重合時に添加する共重合法等が知られている。しかし後加工法、ブレンド法、共重合法等で難燃剤を付与した難燃ポリエステル繊維でもシリコン処理するといずれの場合も非常に燃え易くなり防災規格に不合格となる。

【0007】従って難燃性と柔軟平滑性とを兼ね備えたポリエステル繊維製詰綿はまだ開発されていないのが実状である。

【0008】そこで本発明者等はかかる課題を解決するために鋭意検討した結果、理由は明かではないがカルボキシホスフィン酸で変性した難燃ポリエステル繊維はシリコン系柔軟平滑剤で処理しても優れた難燃性を示すことを見出し本発明に到達したものである。

## 【0009】

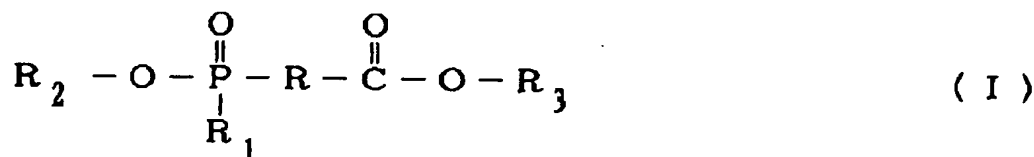
【発明の目的】即ち、本発明の目的は難燃性と優れた柔軟平滑性とを兼ね備えた詰綿用ポリエステル繊維を提供することにある。

## 【0010】

【発明の構成】即ち本発明は「主たる構成単位がエチレンテレフタレートであり下記一般式I（化3）で表されるリン化合物をリン元素として0.3～1.5重量%共重合している難燃性ポリエステル繊維にアミノポリシロキサン10～85重量%、末端の珪素と結合したヒドロキシル基を有する末端ヒドロキシポリシロキサン10～85重量%及び下記一般式II（化4）で表されるアルコ

キシシラン化合物 5～25 重量%からなる組成物を 0.1～3 重量%付着させてなる詰綿用難燃ポリエステル繊維。

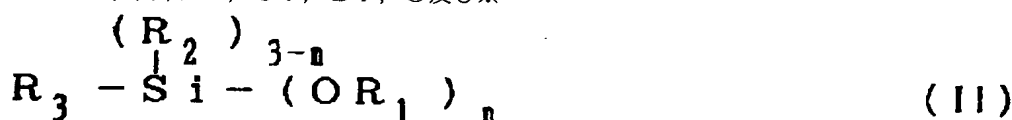
\* 【0 0 1 1】  
【化3】



【0012】（但しRは飽和、開鎖状又は環状アルキレン、アリーレン又はアルアルキレン残基を、R<sub>1</sub>は6個迄のC原子を有するアルキル基、アリール基又はアルアルキル基を意味する。また、残基R及び／又はR<sub>1</sub>は1個又は多数個のヘテロ原子殊にF、Cl、Br、O及び※

※ Sを含有してもよい。R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は炭素数が1～18のアルキル基、アリール、又は水素原子を表す。）

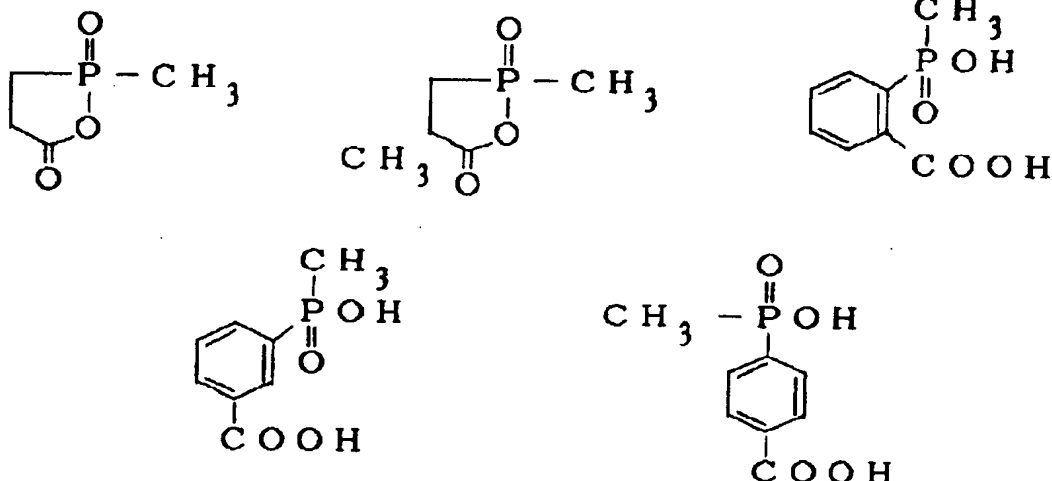
【化4】



【0014】(但し、 $R_1$  及び  $R_2$  はアルキル基、 $R_3$  はアルキル基、アルケニル基、アリール基、1 個以上の反応性基で置換されたアルキル基又は 1 個以上の反応性基で置換されたアルケニル基、 $n$  は 1 ～ 3 の整数である。)」である。

★【0015】一般式Iで示されるリン化合物の具体例としては例えば下記の2-カルボキシエチルメチルホスフィン酸及びその環状無水物など(化5)がある。

【0016】  
【化5】



【0017】リン化合物はリン元素として0.3～1.5重量%共重合する必要がある。0.3重量%未満では 40 十分な防炎性が得られない。1.5重量%を越えるとポリマーが着色したり、強力、高性、反撥性等の物性が低下する。

【0018】繊維の太さは、詰綿用としては高性の点より1.5～2.0デニール、好ましくは2～16デニールである。異なるデニールのものを混用してもよい。

【0019】繊維の捲縮数（山／25mm）は取扱い性及び平滑性の点から5～14、好ましくは7～11である。

【0020】捲縮の付与方法は通常の押し込みクリンパ 50

一、異方冷却による立体捲縮法等で行える。

【0021】繊維の断面形状は円形に限らず、中空、三角、その他異型断面でもよい。

【0022】本発明で用いるアミノポリシロキサンケイ素原子と結合する基はアミノ基を有するアミノアルキル基以外は炭素数1〜3のアルキル基が好ましい。

【0023】また末端ヒドロキシポリシロキサンケイ素原子と結合する基は炭素数1～3のアルキル基又は炭素数6～10のアリール基が好ましい。

【0024】アルコキシシランは前記の一般式IIで表される範囲のものでよいが一般式中のR<sub>1</sub>、及びR<sub>2</sub>は炭素数6～10のアリール基が好ましい。

【0025】これらの3成分系の含有割合はアミノポリシロキサン10～85重量%、末端ヒドロキシポリシロキサン10～85重量%、アルコキシシラン化合物5～25重量%である。

【0026】アミノポリシロキサンの含有割合が10重量%よりも少なく且つ末端ヒドロキシポリシロキサンの含有割合が85重量%より多い場合は柔軟性及び反撥性が不十分である。

【0027】アミノポリシロキサンの含有割合が85重量%よりも多く且つ末端ヒドロキシアミンの含有割合が10重量%少ない場合は平滑性が不十分である。

【0028】アルコキシシランの含有割合が5重量%より少ない場合は繊維上における架橋反応が不十分で初期の効果が得られない。

【0029】アルコキシシランの含有割合が25重量%よりも多い場合は、柔軟性や、平滑性が損なわれる。

【0030】シリコーン系処理剤は通常アニオン、カチオン、ノニオン系の活性剤を用いてエマルジョンとして使用するのが望ましい。

【0031】繊維へのシリコーン系処理剤の付与方法は繊維の製造工程中、加工工程中どちらでもよくスプレー法、浸漬法、ローラータッチ法等のいずれでもよい。

【0032】付与量は0.1～3.0重量%、好ましくは0.3～0.8%である。

【0033】処理後の熱処理は、100～170℃で10～60分間、好ましくは120～150℃で20～40分間である。

【0034】

【発明の効果】本発明によれば、防炎性、柔軟平滑性に優れた詰綿用ポリエステル繊維が得られる。

【0035】次に実施例により、本発明を詳しく説明す\*

\* なる。なお、実施例における部は全て重量部を示し、諸特性の評価は以下の測定法によった。

(1) 防炎性：消防法防炎製品の性能試験基準の中綿の防炎試験法（45°メセナミンバスケット法：合格基準は平均炭化長が100mm以下で且つ最大値が120mm以下。

(2) 平滑性：次の評価基準により触感判定により評価した。

【0036】1級：羽毛より良好、2級：羽毛より劣る、3級：羽毛より著しく劣る。

【0037】

【実施例1～3、比較例1～2】2-カルボキシエチル-メチルホスフィン酸の環状無水物2-メチル-2,5-ジオキソ-1-オキソ-2-ホスホランをリンとして0.70%共重合したポリエステル繊維を常法により紡糸延伸後押し込みクリンパーで捲縮数9個/25mmの捲縮を付与後カットして得た6デニール×64mmの難燃ポリエステル綿に下記の如くシリコーン処理を実施した。4000cst（センチストローク）のアミノポリシロキサンの有効成分35%のエマルジョンと10000cstの末端ヒドロキシポリシロキサンの有効成分30%のエマルジョン及びN-（β-アミノエチル）-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシランを表1の混合比（有効成分換算）になるように混合した原液を調合し、次いでこの原液を水で希釈して有効成分2%の処理用エマルジョン1000gを調整した。この処理用エマルジョンを難燃ポリエステル綿にスプレーにより付与した後150℃で30分間、乾燥、熱処理した。結果を表1、表2に示す。

【0038】

【表1】

	アミノ シリコーン	末端ヒドロキシ シリコーン	アルコキシ シリコーン	付着率 (%)
実施例 1	45	50	5	0.4
" 2	45	50	5	0.6
" 3	45	50	5	0.8
比較例 1	5	95	5	0.6
" 2	90	5	5	0.6

【0039】

【表2】

	防炎性		平滑性	柔軟性
	炭化長	判定		
実施例 1	85	○	1 級	1 級
" 2	90	○	1 級	1 級
" 3	92	○	1 級	1 級
比較例 1	90	○	1 級	2 級
" 2	90	○	2 級	1 級

## 【0040】

【比較例3】実施例1で用いた難燃ポリエステル繊維の代りに難燃剤を含まない普通のポリエステル繊維に防炎剤としてヘキサブromシクロドデカンの45%水分散体を20%owf 使用し130℃で45分間処理した。後加工難燃ポリエステル綿（防炎剤付着率は4.5%）を使用した以外は実施例1と全く同様に処理した。結果を表3、表4に示す。

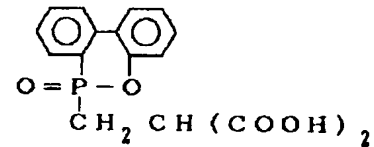
## 【0041】

【比較例】実施例1で用いた難燃ポリエステル繊維の代りにポリエステルの酸成分として下式（化6）で示されるカルボン酸をリンとして0.7%共重合した難燃ポリ\*

\* エステル繊維を用いた以外は実施例1と全く同様に処理した。結果を表3、表4に示す。

## 【0042】

## 【化6】



20

## 【0043】

## 【表3】

	アミノ シリコン	末端ヒドロキシ シリコン	アルコキシ シリコン	付着率 (%)
比較例 3	45	50	5	0.4
" 4	45	50	5	0.4

## 【0044】

## 【表4】

	防炎性		平滑性	柔軟性
	炭化長	判定		
比較例 3	150	×	1 級	1 級
" 4	150	×	1 級	1 級

\* 炭化長150mmは全焼を表す。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

D 0 1 F 6/62

6/84

D 0 4 H 1/02

D 0 6 M 15/647

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

3 0 2 A 7199-3B

3 0 6 A 7199-3B

7199-3B

JP9119051

**Title:**  
**STAPLE FIBER NONWOVEN FABRIC**

**Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To produce a staple fiber nonwoven fabric excellent in mechanical properties. **SOLUTION:** This staple fiber nonwoven fabric is composed of 30-90wt.% of the major fiber made of a thermoplastic polymer and 70-10wt.% of a binder fiber constituted with a polyester satisfying the followings: (1) 7-70mol% of its aromatic dicarboxylic acid component is phthalic acid, 70-95mol% of the glycol component is ethylene glycol and 30-5mol% is diethylene glycol, (2) the sum total mol% of the phthalic acid component based on the total acid components and the diethylene glycol component based on the total glycol component is 16-110. (3) the intrinsic viscosity is  $\geq 0.35$ , and (4) b-value is  $\leq 13$  in the color tone measurement.



(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-119051

(43) 公開日 平成9年(1997)5月6日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 4 H 1/54			D 0 4 H 1/54	H
D 0 1 F 6/62	3 0 6		D 0 1 F 6/62	3 0 6 A

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-301949

(22) 出願日 平成7年(1995)10月25日

(71) 出願人 000228073

日本エステル株式会社

愛知県岡崎市日名北町4番地1

(72) 発明者 細井 文平

愛知県岡崎市在家町字西五反田24

(72) 発明者 松本 哲夫

愛知県岡崎市大和町字杣市場49-6

(54) 【発明の名称】 短繊維不織布

(57) 【要約】

【課題】 機械的特性が優れた短繊維不織布を提供する。

【解決手段】 熱可塑性重合体からなる主体繊維30～90重量%と、下記(1)～(4)を満足するポリエステルで形成されたバインダ繊維70～10重量%とから構成されたことを特徴とする短繊維不織布。

(1) 芳香族ジカルボン酸成分の7～50モル%がフタル酸成分であり、グリコール成分の70～95モル%がエチレングリコール、かつ30～5モル%がジエチレングリコールである。

(2) 全酸成分に対するフタル酸成分のモル比(モル%)と全グリコール成分に対するジエチレングリコールのモル比(モル%)との総和が16～110モル%である。

(3) 極限粘度が0.35以上である。

(4) 色調b値が13以下である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性重合体からなる主体繊維30～90重量%と、下記(1)～(4)を満足するポリエステルで形成されたバインダ繊維70～10重量%とから構成されたことを特徴とする短繊維不織布。

(1) 芳香族ジカルボン酸成分の7～50モル%がフタル酸成分であり、グリコール成分の70～95モル%がエチレングリコール、かつ30～5モル%がジエチレングリコールである。

(2) 全酸成分に対するフタル酸成分のモル比(モル%)と全グリコール成分に対するジエチレングリコールのモル比(モル%)との総和が16～110モル%である。

(3) 極限粘度が0.35以上である。

(4) 色調b値が13以下である。

【請求項2】 熱可塑性重合体からなる主体繊維30～90重量%と、下記(1)～(4)を満足するポリエステルを一構成要素として形成されたバインダ繊維70～10重量%とから構成され、かつ前記ポリエステルがバインダ繊維において繊維軸方向に連続すると共に繊維表面の少なくとも一部を占有していることを特徴とする短繊維不織布。

(1) 芳香族ジカルボン酸成分の7～50モル%がフタル酸成分であり、グリコール成分の70～95モル%がエチレングリコール、かつ30～5モル%がジエチレングリコールである。

(2) 全酸成分に対するフタル酸成分のモル比(モル%)と全グリコール成分に対するジエチレングリコールのモル比(モル%)との総和が16～110モル%である。

(3) 極限粘度が0.35以上である。

(4) 色調b値が13以下である。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱接着性を有する熱融着型バインダ繊維を用いてなり、機械的特性が優れた短繊維不織布に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、枕や寝装具等あるいはマツトレス等の生活資材用品の詰物、キルティング品等の衣料品の詰物の素材として、おむつ等の医療衛生材用素材として、あるいはハードボードや植生シート等の産業資材用の素材として種々の短繊維不織布が用いられている。一般に、このような短繊維不織布は、主体繊維同士がバインダ繊維を介して接着されてなる構造を有するものである。そして、このバインダ繊維としては、例えばポリプロピレンを芯成分、ポリエチレンを鞘成分とする芯鞘型ポリオレフィン系複合繊維(特開昭58-180614号公報や同58-191215号公報)、低軟化点コポリエステルからなる繊維、あるいは高軟化点ポリエステル

ルを芯成分、低軟化点コポリエステルを鞘成分とする芯鞘型ポリエステル系複合繊維(米国特許第4,129,675号)が知られている。これらのバインダ繊維を用いてなる不織布は、層間剥離が少ない、嵩高な厚物を得ることができる、耐洗濯性が優れる、ソフトな風合いが得られる等の優れた特徴を有するものの、例えば次に示すような種々の問題を有している。すなわち、ポリオレフィン系バインダ繊維を用いてなる不織布では、接着される主体繊維がポリオレフィン系である場合は主体繊維とバインダ繊維間の接着力が高くて好ましいが、主体繊維がポリエステル系である場合は、ポリオレフィンとポリエステルとが相互に非相溶性であるため主体繊維とバインダ繊維間の接着力が乏しく、このためバインダ繊維を多量に用いなければ不織布の機械的特性が向上しないという問題がある。一方、ポリエステル系バインダ繊維、特に酸成分としてテレフタル酸とイソフタル酸を採用し、かつグリコール成分としてエチレングリコールを採用してなるコポリエステル系バインダ繊維を用いてなる不織布では、接着処理工程で熔融時のコポリエステルの流動性が悪いため接着自体が不十分となるため、仮に接着ができていても接着力が向上しないため、バインダ繊維を多量に用いなければ不織布の機械的特性が向上しないという問題がある。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記問題を解決し、熱接着性を有する熱融着型バインダ繊維を用いてなり、機械的特性が優れた短繊維不織布を提供しようとするものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記問題を解決すべく鋭意検討の結果、本発明に到達した。すなわち、以下の構成をその要旨とするものである。熱可塑性重合体からなる主体繊維30～90重量%と、下記

(1)～(4)を満足するポリエステルで形成されたバインダ繊維70～10重量%とから構成されたことを特徴とする短繊維不織布。

(1) 芳香族ジカルボン酸成分の7～50モル%がフタル酸成分であり、グリコール成分の70～95モル%がエチレングリコール、かつ30～5モル%がジエチレングリコールである。

(2) 全酸成分に対するフタル酸成分のモル比(モル%)と全グリコール成分に対するジエチレングリコールのモル比(モル%)との総和が16～110モル%である。

(3) 極限粘度が0.35以上である。

(4) 色調b値が13以下である。熱可塑性重合体からなる主体繊維30～90重量%と、下記(1)～(4)を満足するポリエステルを一構成要素として形成されたバインダ繊維70～10重量%とから構成され、かつ前記ポリエステルがバインダ繊維において繊維軸方向に連

続すると共に繊維表面の少なくとも一部を占有していることを特徴とする短繊維不織布。

(1) 芳香族ジカルボン酸成分の7～50モル%がフタル酸成分であり、グリコール成分の70～95モル%がエチレングリコール、かつ30～5モル%がジエチレングリコールである。

(2) 全酸成分に対するフタル酸成分のモル比(モル%)と全グリコール成分に対するジエチレングリコールのモル比(モル%)との総和が16～110モル%である。

(3) 極限粘度が0.35以上である。

(4) 色調b値が13以下である。

【0005】

【発明の実施の形態】次に、本発明の短繊維不織布に関して、詳細に説明する。本発明の短繊維不織布の特徴は、特定のポリエステルバインダ繊維を用いてなる点にある。より具体的には、このバインダ繊維は、少なくとも芳香族ジカルボン酸成分とグリコール成分とからなり上記(1)～(4)を満足するポリエステル(以下、ポリエステルAという。)から形成されるものである。あるいは、このバインダ繊維は、少なくとも芳香族ジカルボン酸成分とグリコール成分とからなり上記(1)～(4)を満足するポリエステを一構成要素として形成され、かつバインダ繊維において該ポリエステルが繊維軸方向に連続すると共に繊維表面の少なくとも一部を占有しているものである。

【0006】本発明におけるポリエステルAの第1の特徴は、芳香族ジカルボン酸成分の7～50モル%が無水フタル酸及び/又はフタル酸であり、グリコール成分の70～95モル%がエチレングリコール、30～5モル%がジエチレングリコールである点にある。芳香族ジカルボン酸成分中の無水フタル酸及び/又はフタル酸の割合が7モル%未満であると、ポリエステルAの軟化温度が高くなり、得られたバインダ繊維を用い熱接着処理を施して不織布を作成するに際して処理温度を高くしなければならず、このとき必然的に主体繊維が軟化するため不織布強度や嵩高性が低下し、しかも綿の風合いが損なわれる。一方、無水フタル酸及び/又はフタル酸の割合が50モル%を超えると、ガラス転移温度が低下して溶融紡出糸条が融着したり、あるいはチツプや綿を貯蔵するに際して擬似的な接着いわゆるブロツキング現象を生じたりして、好ましくない。したがって、本発明では、芳香族ジカルボン酸成分中の無水フタル酸及び/又はフタル酸の割合を7～50モル%、好ましくは15～35モル%とする。グリコール成分中のエチレングリコールの割合が70モル%未満(すなわちジエチレングリコールの割合は30モル%を超える。)であると、ポリエステルAの耐熱性や耐候性が低下する。一方、エチレングリコールの割合が95モル%を超える(すなわちジエチレングリコールの割合が5モル%未

満である。)と、ポリエステルAの軟化温度が200℃を超えて高くなり、得られたバインダ繊維を用い熱接着処理を施して不織布を作成するに際して処理温度を高くしなければならず、このとき必然的に主体繊維が軟化するため不織布強度や嵩高性が低下し、しかも綿の風合いが損なわれるため、好ましくない。したがって、本発明では、グリコール成分中のエチレングリコール/ジエチレングリコールの割合を70～95モル%/30～5モル%、好ましくは80～90モル%/20～10モル%とする。

【0007】次に、本発明におけるポリエステルAの第2の特徴は、全酸成分に対する無水フタル酸及び/又はフタル酸のモル比(モル%)と全グリコール成分に対するジエチレングリコールのモル比(モル%)との総和(すなわち変性割合を意味する。)が16～110モル%である点にある。この総和が16モル%未満であると、ポリエステルAの軟化温度が200℃を超えて高くなり、得られたバインダ繊維を用い熱接着処理を施して不織布を作成するに際して処理温度を高くしなければならず、このとき必然的に主体繊維が軟化するため不織布強度や嵩高性が低下し、しかも綿の風合いが損なわれる。一方、この総和が110モル%を超えると、ポリエステルAの軟化温度が80℃より低くなり、このポリエステルAを溶融紡糸するに際しての製糸性が低下したり、またガラス転移温度が低下するため溶融紡出糸条が融着したり、あるいはポリエステルAのチツプや綿を貯蔵するに際して擬似的な接着いわゆるブロツキング現象を生じたりする。したがって、本発明では、上記総和を16～110モル%、好ましくは40～80モル%とする。

【0008】また、本発明におけるポリエステルAの第3の特徴は、極限粘度が0.35以上である点にある。極限粘度が0.35未満であると、このポリエステルAを溶融紡糸するに際して、特にポリエステルAを一構成要素として用い他の熱可塑性重合体と複合溶融紡糸するに際して、製糸性が低下する。したがって、本発明では、極限粘度が0.35以上、好ましくは0.45以上とする。

【0009】さらに、本発明におけるポリエステルAの第4の特徴は、色調b値が13以下である点にある。色調b値が13を超えると、ポリエステルAを用いて得たバインダ繊維の色調が悪化する。したがって、本発明では、色調b値を13以下、好ましくは10以下とする。

【0010】このようなポリエステルAは、例えば、所定温度に加熱され窒素ガスで制圧されたエステル化反応条件下で、無水フタル酸(又はフタル酸)とエチレングリコールとから得たエステル化反応物とテレフタル酸とエチレングリコールとから得たエステル化反応物及びジエチレングリコールの所定量を重合反応缶に移送し、常法により所定の極限粘度のコポリエステルが得られるまで重縮合反応を行うことによって製造することができ

る。なお、重縮合反応は、通常、重縮合触媒の存在下で行われ、一般的なアンチモン、ゲルマニウム、錫、チタン、コバルト等の金属化合物や硫酸化合物を用いて行う。

【0011】本発明におけるバインダ繊維は、上記ポリエステルA単体からなるものであるが、ポリエステルAを一構成要素として形成されかつ該ポリエステルAが繊維軸方向に連続すると共に繊維表面の少なくとも一部を占有しているものでもあってもよい。後者の繊維とは、このポリエステルAとこれに対し相溶性を有する熱可塑性重合体とが複合されてなり、かつポリエステルAが繊維軸方向に連続すると共に繊維表面の少なくとも一部を占有している構造を具備するものである。複合形態としては、例えば一般的な接合型の他に、多層接合型、同心芯鞘型、偏心芯鞘型あるいは海島型等種々の形態が挙げられる。ここで肝要なことは、いずれの複合形態であっても上述したように、該ポリエステルAが繊維軸方向に連続すると共に繊維表面の少なくとも一部を占有している構造とすることである。バインダ繊維にこのような構造を具備せしめることにより、この繊維を介した主体繊維同士を熱接着により形成された不織布において、接着点が多数しかも良好に形成され、したがって不織布の形態保持性のみならず不織布強度が向上する。バインダ繊維の複合形態を、複合繊維を熔融紡糸するに際しての製糸性の観点からみると、芯鞘型を選択する（ここでは、鞘成分がポリエステルAである。）のが製糸性が良好となり好ましい。後者の繊維において、ポリエステルAに対し相溶性を有する熱可塑性重合体としては、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等のポリエステル、ナイロン6やナイロン66等のポリアミド、ポリエチレンやポリプロピレン等に代表されるポリオレフィン等が挙げられる。なお、経済性の観点からみれば、ポリエチレンテレフタレートを採用するのが好ましい。

【0012】本発明におけるバインダ繊維の単糸繊度は特に限定されるものではないが、好ましくは1～5デニール、より好ましくは2～4デニールであるのがよい。この単糸繊度が1デニール未満であると、繊維が細過ぎるためバインダ繊維を製造するに際して熔融紡糸時の製糸性や以降の延伸性が低下し、一方、単糸繊度が5デニールを超えると、繊維が太過ぎるため得られた不織布に粗硬感が生じたり、あるいはのため、いずれも好ましくない。

【0013】本発明における主体繊維の素材は、ポリエステルAと熱接着が可能な熱可塑性重合体であれば特に限定されるものではなく、例えばポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等のポリエステル、ナイロン6やナイロン66あるいはナイロン610等のポリアミド、各種ポリエチレンやポリプロピレン等に代表されるポリオレフィン等が採用可能であるが、ポ

リエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートあるいはこれらを主体とするコポリエステルを採用するのが点で好ましい。

【0014】本発明の短繊維不織布は、上記熱可塑性重合体からなる主体繊維30～90重量%とポリエステルAで形成されたバインダ繊維70～10重量%とから構成されるものである。あるいは、上記主体繊維30～90重量%とポリエステルAを一構成要素として形成されかつ該ポリエステルAが繊維軸方向に連続すると共に繊維表面の少なくとも一部を占有しているバインダ繊維70～10重量%とから構成されるものである。本発明の不織布では、上記バインダ繊維が70～10重量%の範囲で存在することが必要である。バインダ繊維が70重量%を超えると、この繊維を介して主体繊維同士を熱接着して形成した不織布において、主体繊維の存在が少な過ぎるため十分な不織布強度が得られない。一方、バインダ繊維が10重量%未満であると、この繊維を介して主体繊維同士を熱接着して形成した不織布において、接着点が多分に形成されず、不織布強度が向上しないばかりか不織布の形態保持性すら得られない。したがって、本発明では、主体繊維/バインダ繊維の存在比（重量比）を30～90重量%/70～10重量%とする。

【0015】本発明の短繊維不織布は、次の方法により効率よく製造することができる。まず、ポリエチレンテレフタレートに代表されるような通常の熱可塑性重合体からなる主体繊維を製造する。すなわち、重合体を複数の紡糸孔が穿設された紡糸口金から熔融紡出し、紡出長繊維群を冷却した後引き取り、集束して10万デニール程度を超える未延伸トウとし、得られた未延伸トウを例えば複数段熱ローラ延伸装置を用い延伸して延伸トウとし、延伸トウに押込み型捲縮付与装置により機械捲縮を施した後、所定長に切断して短繊維とする。このとき、単糸繊度は用途にもよるが、通常、2～4デニール程度とするのがよい。また、切断長は、30～80mm、好ましくは40～60mm程度とするのがよい。他方、上記ポリエステルAを少なくとも一構成要素とするバインダ繊維を製造する。すなわち、ポリエステルA単独を複数の紡糸孔が穿設された紡糸口金から熔融紡出し、あるいはポリエステルAと他の熱可塑性重合体とを複数の複合紡糸孔が穿設された複合紡糸口金から熔融紡出し、以降は主体繊維の場合とほぼ同様にしてバインダ繊維を作成する。次いで、得られた上記主体繊維を原綿とし、これに対し所定の混合比で上記バインダ繊維を混打綿機を用いて混綿し、得られた混合綿を例えばローラカード機を用いて開繊してウエブを形成する。このとき、ウエブの目付けは、不織布の用途に応じて適宜選択すればよい。以降、得られたウエブに熱風循環式熱処理機を用い熱接着処理を施すことによってバインダ繊維を介して主体繊維同士を繊維間交点で熱接着し、目的の短繊維不織布を得ることができる。

## 【0016】

【作用】本発明の短繊維不織布は、少なくとも芳香族ジカルボン酸成分とグリコール成分とからなるポリエステルで形成された繊維をバインダ繊維として用いてなるものであり、該ポリエステルは軟化温度が低く、しかも軟化時の流動性が良好であるため、バインダ繊維に要求される熱接着性が優れ、したがって高い不織布強度を具備することになる。

## 【0017】

【実施例】次に、実施例に基づいて本発明を具体的に説明する。なお、実施例における各種特性の測定及び評価は、次の方法により実施した。

重合体の極限粘度：重合体の極限粘度を次の方法により測定した。すなわち、フエノールと四塩化エタンとの等重量混合液を溶媒とし、温度20℃の条件で常法により測定した。

重合体の融点(℃)：パーキンエルマ社製示差走査型熱量計DSC-2型を用い、昇温速度20℃/分で測定した融解吸収熱曲線の極値を与える温度を融点(℃)とした。

重合体の軟化温度(℃)：柳本社製自動融点測定装置AMP-1型を用い、昇温速度10℃/分でシリコン浴中での針入温度を求め、得られた温度を軟化温度(℃)とした。

重合体の結晶化温度(℃)とガラス転移温度(℃)：パーキンエルマ社製示差走査型熱量計DSC-2型を用い、昇温速度20℃/分で測定した。

重合体の色調b値：日本電色社製Σ80型色差計を用いて測定した。このb値は、黄青系の色相を表すものであって、+は黄色、-は青色を示す。

不織布の引張り強度(g/25mm幅)：オリエンテック社製定速伸長型引張り試験機UTM-4-100型を用い、JIS L-1096に記載のストリップ法にしたがい測定した。すなわち、試料幅が25mmで試料長が100mmの試料片10片を準備し、各試料毎に温度25℃かつ引張速度100mm/分で測定して最大引張り強度(g)を求め、得られた各引張り強度値の平均値を試料幅25mmで除して、不織布の引張り強度(g/25mm幅)とした。

## 【0018】実施例1

無水フタル酸(以下、PAと略称する。)とエチレングリコール(以下、EGと略称する。)とからなるスラリを攪拌装置と充填塔を備えたエステル化反応装置に投入し、常圧下で攪拌しながら温度200℃、充填塔温度130℃の条件下で、生成する水を反応系外に除去しつつ5時間エステル化反応を行い、エステル化反応率が95%の反応物イを得た。別途、ビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレート及び/又はその低重合体の存在するエステル化反応缶に対し、テレフタル酸(以下、TPAと略称する。)とEGとからなるスラリ(TPA/EG

のモル比は1/1.6)を連続的に供給し、温度250℃、内圧0.05kg/cm<sup>2</sup>Gの条件下で滞留時間8時間反応させ、エステル化反応率が95%の反応物イを得た。次いで、得られた反応物イ及びロを表1に示したようなモル比で重縮合反応缶に移送し、引き続き表1に示したモル比のジエチレングリコール(以下、DEGと略称する。)と重縮合触媒としての三酸化アンチモン2×10<sup>-4</sup>モル/酸成分モルをそれぞれ添加した後、反応器の温度を30分間で265℃まで昇温し、反応器の内圧を60分後に1トール以下になるまで徐々に減じた。続いて、この条件下で攪拌しながら重縮合反応を3時間行い、表1に示したようなコポリエステルAを得た。得られたコポリエステルAの各種特性を表1に示す。

【0019】次に、上記で得られたコポリエステルAのチツプと、極限粘度が0.68、融点が256℃のポリエチレンテレフタレートのチツプとを通常の複合溶融紡糸装置を用いて溶融した後、同心芯鞘型複合紡糸孔が225穿孔された複合紡糸口金を通し、紡糸温度を280℃、上記コポリエステルが鞘成分、ポリエチレンテレフタレートが芯成分となるごとく配し(複合比(重量比)は1/1)、総吐出量を250g/分として溶融紡出し、紡出長繊維群を冷却した後、引き取り速度を800m/分として引き取り、集束して約10万デニールの未延伸トウとし、得られた未延伸トウを延伸して延伸トウとし、引き続き延伸トウに熱ドラム装置を用いて熱処理を施した後、機械撈縮を施し、長さ51mmに切断して単繊維繊維度が4デニールの短繊維とした。延伸に際しては2段熱ローラ延伸装置を用い、延伸速度を150m/分、第1段ローラ温度を80℃、第2段ローラ温度を室温、第3段ローラの周速度に対する第1段ローラの周速度の比すなわち全延伸倍率を3.2とした。また、機械撈縮を施すに際しては押し込み式クリンパーを用い、撈縮付与数を18個/25mmとした。次いで、別途作成したポリエチレンテレフタレート繊維(長さ51mm、単繊維繊維度2デニール)を主体繊維とし、これに対し上記で得られた短繊維をバインダ繊維として用い、主体繊維/バインダ繊維の混合比(重量比)を70/30として混打綿機を用いて混綿し、得られた混合綿をローラカード機を用い開繊してウェブを形成し、以降、得られたウェブに熱風循環式熱処理機を用い、温度150℃、加熱空気の風速2m/分の条件下で熱接着処理を施すことによってバインダ繊維を介して主体繊維同士を繊維間交点で熱接着させ、目付けが50g/m<sup>2</sup>の短繊維不織布を得た。得られた短繊維不織布の引張り強度を表1に示す。

## 【0020】実施例2～8

反応物イやロに係るPA、TPA、EG、さらにイとロの反応に係るDEG、これらのモル比、及びバインダ繊維の混合比(重量比)を表1に示したように変更した以外は、実施例1と同様にして、目付けが50g/m<sup>2</sup>の

短繊維不織布を得た。得られたコポリエステルAの各種特性と、短繊維不織布の引張り強力を表1に示す。

#### 【0021】実施例9

バイнда繊維の芯成分として極限粘度が0.60、融点が236℃のナイロン6を用いたこと、及びバイнда繊維の混合比(重量比)を表1に示したように変更した以外は、実施例1と同様にして、目付けが50g/m<sup>2</sup>の短繊維不織布を得た。得られた短繊維不織布の引張り強力を表1に示す。

#### 【0022】実施例10

反応物イに係るPAの代わりにフタル酸を用いた以外は、実施例1と同様にして、目付けが50g/m<sup>2</sup>の短繊維不織布を得た。得られたコポリエステルAの各種特性と、短繊維不織布の引張り強力を表1に示す。

#### 【0023】実施例11

バイнда繊維の芯成分として極限粘度が0.75、融点が229℃のポリブチレンテレフタレートを用いたこと以外は、実施例1と同様にして、目付けが50g/m<sup>2</sup>の短繊維不織布を得た。得られた短繊維不織布の引張り強力を表1に示す。

#### 【0024】実施例12

バイнда繊維の複合形態を同心芯鞘型に代わり接合型〔複合比(重量比)は1/1〕とした以外は、実施例1と同様にして、目付けが50g/m<sup>2</sup>の短繊維不織布を得た。得られた短繊維不織布の引張り強力を表1に示す。

#### 【0025】比較例1~4

反応物イやロに係るPA、TPA、EG、さらにイとロの反応に係るDEG、これらのモル比、及びバイнда繊維の混合比(重量比)を表1に示したように変更した以外は、実施例1と同様にして、目付けが50g/m<sup>2</sup>の短繊維不織布を得た。得られたコポリエステルAの各種特性と、短繊維不織布の引張り強力を表1に示す。

#### 【0026】比較例5及び6

主体繊維に対するバイнда繊維の混合比(重量比)を5重量%(比較例5)、80重量%(比較例6)とした以外は、実施例1と同様にして、目付けが50g/m<sup>2</sup>の短繊維不織布を得た。得られた短繊維不織布の引張り強力を表1に示す。

#### 【0027】

#### 【表1】

	PA/TPA/EG/DEG モル比 注1)	コポリエステル						不織布		
		極限 粘度	軟化 温度 ℃	T <sub>g</sub> ℃	T <sub>c</sub> ℃	T <sub>m</sub> ℃	b値	主体 繊維 注2)	主体繊維/バイнда繊維 重量比	強力 g
実施例1	35/65/75/25	0.57	115	57	—	—	7	PET	70/30	2245
実施例2	25/75/85/15	0.62	139	58	—	—	8	PET	70/30	2310
実施例3	40/60/95/5	0.58	114	51	—	—	9	PET	70/30	2920
実施例4	50/50/90/10	0.61	108	54	—	—	8	PET	50/50	2999
実施例5	25/75/93/7	0.63	99	57	—	—	6	PET	40/60	3001
実施例6	80/20/80/20	0.65	89	50	—	—	13	PET	60/40	2753
実施例7	15/85/85/15	0.56	145	61	—	—	6	PET	70/30	2184
実施例8	35/65/75/25	0.40	109	53	—	—	6	PET	85/15	1998
実施例9	35/65/75/25	0.57	115	57	—	—	7	PET	35/65	3211
実施例10	35/65/75/25注3)	0.62	113	54	—	—	6	PET	70/30	2313
実施例11	35/65/75/25注4)	0.59	115	57	—	—	7	PET	70/30	2221
実施例12	20/80/95/5注5)	0.63	117	59	—	—	7	PET	70/30	2134
比較例1	90/10/70/30	0.45	45	33	—	—	15	PBT	70/30	2020
比較例2	25/75/65/35	0.28	69	45	—	—	9	PBT	70/30	542
比較例3	12/85/98.5/1.5	0.61	191	66	—	—	7	PBT	70/30	499
比較例4	6/94/98/2	0.63	211	67	180	219	7	PET	70/30	385
比較例5	35/65/75/25	0.57	115	57	—	—	8	PET	95/5	259
比較例6	35/65/75/25	0.57	115	57	—	—	8	PBT	20/80	3018

注1: PA:無水フタル酸, TPA:テレフタル酸, EG:エチレングリコール, DEG:ジエチレングリコール

注2: PET:ポリエチレンテレフタレート

注3: 無水フタル酸に代えフタル酸を採用

注4: 芯成分としてPETに代えポリブチレンテレフタレートを採用

注5: 同心芯鞘型に代え1対1対1型を採用

【0028】本発明の構成要件を満足する実施例1~12で得られた短繊維不織布は、熱接着性が良好でかつ不織布強力の高いものであった。これに対し、比較例1では、コポリエステルAの変性割合が110モル%を超えており軟化温度が低く、このコポリエステルAを溶融紡糸するに際しての製糸性が低下し、ガラス転移温度が低下するため溶融紡糸糸が融着し、またこのチツプを貯

蔵するに際してチツプ間の擬似的な接着いわゆるブロッキング現象を生じ、さらにコポリエステル自体の色調が悪化し、バイнда繊維として実用可能なものを得ることができなかった。比較例2では、コポリエステルAの極限粘度が低過ぎて、このコポリエステルAを溶融紡糸するに際しての製糸性が低下するため、バイнда繊維として実用可能なものを得ることができなかった。また、比

較例3と4では、コポリエステルAの軟化温度や融点が高いため、得られたバインダ繊維と主体繊維を混合した後に熱接着処理を施しても、繊維間交点に強力な熱接着を施すことができず、したがって得られた不織布は、引張り強力の低いものであった。さらに、比較例5では、バインダ繊維の存在比が低過ぎるため、バインダ繊維を介して主体繊維同士を熱接着するに際し接着点が十分に形成されず、したがって得られた不織布は、引張り強力の低いものであった。一方、比較例6では、バインダ繊維の存在比が高過ぎること、すなわち主体繊維の存在が少な過ぎるため、したがって得られた不織布は、引張り強力の低いものであった。

#### 【0029】

【発明の効果】本発明の短繊維不織布は、熱可塑性重合体からなる主体繊維30～90重量%と、少なくとも芳香族ジカルボン酸成分とグリコール成分とからなるポリエステルで形成されたバインダ繊維70～10重量%とから構成された不織布であり、また、熱可塑性重合体からなる主体繊維30～90重量%と、少なくとも芳香族ジカルボン酸成分とグリコール成分とからなるポリエステルを一構成要素として形成されたバインダ繊維70～10重量%とから構成された不織布であり、該バインダ繊維の優れた熱接着性によって優れた機械的性能を発現する。

XP-002299855

K839-EP  
S.R

(C) WPI/Derwent

61.

AN - 1987-294861 [42]

A - [001] 014 03- 038 05- 143 144 151 155 163 166 169 170 171 175 225 228  
239 308 331 344 345 398 402 415 417 437 481 504 512 541 542 551 560  
566 567

AP - JP19860276695 19861121; JP19860276695 19861121; [Based on J62206018]

CPY - TORA

DC - A23 E11 F01

FS - CPI

IC - C08G63/18 ; C08G63/183 ; D01F6/62 ; D01F6/92

KS - 0004 0016 0201 0229 1291 1319 1462 1934 1941 2148 2150 2151 2394 2475  
2476 2524 2559 2604 2628 2629 2669

MC - A05-E04C A08-M09B A09-A05 A11-B15B A12-S05L E05-G01 E05-G02 E05-G03D  
F01-C03 F01-D04 F03-C

M3 - [01] B415 B515 B615 B701 B712 B720 B741 B815 B831 B840 F012 F018 F140  
F163 F170 G010 G019 G100 H401 H402 H481 H482 M121 M129 M147 M148 M149  
M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M231  
M232 M233 M250 M272 M280 M281 M282 M312 M313 M314 M315 M316 M320 M321  
M322 M331 M332 M333 M342 M383 M391 M392 M411 M510 M520 M521 M530 M531  
M532 M533 M540 M620 M903 M904 Q140 Q323 R023 R042; 00104 00218 00331;  
8742-C3601-U; 8714-0 1286-M

PA - (TORA) TORAY IND INC

PN - JP62206018 A 19870910 DW198742 008pp

- JP4066928B B 19921026 DW199247 D01F6/92 007pp

PR - JP19850265375 19851126; JP19860276695 19861121

XA - C1987-125382

XIC - C08G-063/18 ; C08G-063/183 ; D01F-006/62 ; D01F-006/92

AB - J62206018 A polyester consisting mainly of ethylene terephthalate and  
contg. phosphonic acid cpd. in 0.01 to 1.0, pref. 0.02 to 0.5 and most  
pref. 0.03 to 0.2 % of acid components for the polyester, is melt spun  
at a speed of at least 5000 m/min. In the melt spinning, molten  
polyester is filtered in the pack through a filter having an absolute  
mesh dia. of 20 microns.

- The phosphonic acid cpd. is of formulas (I) or (II), where R1 = phenyl  
or 1-4C alkyl; R2,3 = H, 1-15C alkyl, phenyl or hydroxyalkyl. They may  
be identical or different; R4 = (CH2)n (n = 2 to 4).

- (I) includes phenyl (methyl) phosphonic acid, mono (di)methyl ester or  
phenyl phosphonic acid, diethyl ester of phenyl phosphonic acid,  
dimethyl ester of methyl (ethyl) phosphonic acid, diphenyl ester of  
phenyl phosphonic acid, diethylene (dipropylene, dibutylene) glycol  
ester of phenyl phosphonic acid, etc.. (II) is e.g. cyclic ester of  
phenyl (methyl)phosphonic acid and ethylene (propylene, butylene)  
glycol.

- The polyester has a limiting viscosity number of at least 0.45, pref.  
0.55 to 0.85 when measured with orthchlorophenol soln. at 25 deg.C.  
Melt spinning is performed at a speed of at least 6000 or even at  
least 7000 m/min.

- ADVANTAGE - Polyester fibre with improved strength and Young's modulus  
and excellent dimensional stability under heat is obtd. by high speed  
melt spinning without causing end breakage.(0/1)

AW - PET

AKW - PET

CN - 8742-C3601-U

DRL - 8714-0 1286-M

IW - PREPARATION POLYESTER FIBRE COMPRISE POLYETHYLENE TEREPHTHALATE UNIT  
HIGH SPEED MELT SPIN FILTER MOLTEN RESIN PREVENT END BREAK

DISC AVAILABLE COPY



(C) WPI/Derwent

IKW - PREPARATION POLYESTER FIBRE COMPRISE POLYETHYLENE TEREPHTHALATE UNIT  
HIGH SPEED MELT SPIN FILTER MOLTEN RESIN PREVENT END BREAK

NC - 001

OPD - 1985-11-26

ORD - 1987-09-10

PAW - (TORA ) TORAY IND INC

RRL - 00104 00218 00331

TI - Prepn. of polyester fibre comprising ethylene] terephthalate units -  
by high speed melt spinning, and filtering molten resin, to prevent  
end breakage

2000 0000 0000 0000

XP-002299856

K03 9-EP  
S-R

6.2

(C) WPI/Derwent

AN - 1994-238136 [29]

A - [001] 017 02- 03& 038 04& 07& 075 08& 081 09& 09- 10& 106 143 144 15&  
15- 155 156 163 164 166 169 170 171 173 18& 18- 19& 19- 20& 228 239  
262 27& 278 293 329 331 337 344 345 369 415 428 435 437 44& 447 450  
451 452 494 50& 532 537 541 55& 623 627 658 679 689 693 694

AP - JP19920331640 19921211; [Previous Publ. JP6170911 ]

CPY - TEIJ

DC - A23 A32 A85 A89 G06 L03 T03 V01 V03 X12

DR - 0973-U 1077-U 1363-S 1363-U 1644-S 1644-U 1711-U 5356-U 5381-U

FS - CPI;EPI

IC - B29C47/00 ; B29C47/10 ; B29K67/00 ; B29L7/00 ; C08G63/78 ; C08K5/49 ;  
C08L67/02

KS - 0004 0037 0038 0073 0076 0079 0156 0159 0162 0165 0166 0168 0169 0224  
0227 0228 0230 1288 1291 1319 1384 1458 1462 2038 2043 2044 2051 2064  
2122 2150 2151 2177 2238 2258 2267 2368 2413 2452 2453 2489 2510 2513  
2547 2575 2600 2737 2742 2803 2804 3089 3178 3179 3237 3276

MC - A02-A06 A02-A10 A05-E01A A10-D05 A11-B07A A12-S06 G06-B01 L03-A  
L03-B03 L03-B05L1

- T03-A01B1A V01-B03B3 V03-C01A2A X12-E02B

PA - (TEIJ ) TEIJIN LTD

PN - JP3335683B2 B2 20021021 DW200272 B29C47/10 006pp

- JP6170911 A 19940621 DW199429 B29C47/00 006pp

PR - JP19920331640 19921211

XA - C1994-108492

XIC - B29C-047/00 ; B29C-047/10 ; B29K-067/00 ; B29L-007/00 ; C08G-063/78 ;  
C08K-005/49 ; C08L-067/02

XP - N1994-188130

AB - J06170911 Polyester film is prepd. by polymerising polyester resin in  
the presence of a Ti-contg. catalyst in an amount of 7 - 120 ppm;  
adding the reaction product with P-contg. cpd(s) in an amount up to  
150 ppm and an atomic ratio of P/Ti : 0.5 - 4.0 from immediately after  
substantial termination of the polymerisation to immediately before  
the melt extrusion; extruding the molten reaction product through a  
die; quenching the extruded film and opt. stretching and heat-setting  
the film.

- The polyester is e.g. polyethylene terephthalate, polyethylene isophthalate, polytetramethylene terephthalate, poly(1,4-cyclohexylene dimethylene terephthalate or polyethylene-2,6-naphthalene dicarboxylate and pref. polyethylene terephthalate or polyethylene-2,6-naphthalate. Such polyester is prepd. by esterifying terephthalic acid and ethylene glycol or ester-interchanging methyl terephthalate and ethylene glycol and polymerising the formed ester in the presence of a Ti cpd. (e.g. Ti tetrabutoxide, Ti tetraisopropoxide, Ti oxalate, Ti acetate, Ti benzoate, Si trimellitate or a reaction product of tetrabutyl titanate and trimellitic anhydride). Insufficient amount prolongs the polymerisation step and excessive amount proceeds its decomposition to degrade the polymerisation degree. The P-contg. cpd. is e.g. H3PO4, H3PO3, trimethyl phosphate, tributyl phosphate, triphenyl phosphate, monomethyl phosphate, dimethyl phosphate, phenyl phosphonate, dimethylphenyl phosphonate, diethylphenyl phosphonate or ammonium phosphate. Insufficient amount improved the heat resistance insufficiently and excessive amount causes undesirable reaction such as decomposition.
- USE/ADVANTAGE - The film has improved heat stability and controls the

(C) WPI/Derwent.

formation of insoluble foreign matter and provides high quality. Used as a magnetic recording medium, electrical insulation, capacitor, membrane switch, photographic film and diazo macrofilm.(Dwg.O/O)  
IW - PREPARATION POLYESTER FILM COMPRISE POLYMERISE POLYESTER RESIN  
TITANIUM CONTAIN CATALYST PHOSPHORUS CONTAIN COMPOUND  
IKW - PREPARATION POLYESTER FILM COMPRISE POLYMERISE POLYESTER RESIN  
TITANIUM CONTAIN CATALYST PHOSPHORUS CONTAIN COMPOUND

NC - 001

OPD - 1992-12-11

ORD - 1994-06-21

PAW - (TEIJ) TEIJIN LTD

TI - Prepn. of polyester film - comprises polymerising polyester resin using titanium-contg. catalyst and phosphorus-contg. cpd.

- A01 - [001] 017 ; D01 D11 D10 D19 D18 D31 D50 D63 D90 F41 E20 E00 ;  
P0839-R F41 D01 D63 ; H0293 ; L9999 L2528 L2506 ; L9999 L2186-R ;  
S9999 S1285-R ; S9999 S1387 ;  
- [002] 017 ; D01 D11 D10 D19 D18 D31 D50 D63 D92 F41 ; H0293 ; P0895  
P0839 H0293 F41 D01 D11 D19 D31 D50 D63 D92 E21 ; L9999 L2528 L2506 ;  
L9999 L2186-R ; S9999 S1285-R ; S9999 S1387 ;  
- [003] 017 ; D01 D11 D10 D14 D13 D19 D18 D32 D50 D63 D93 F41 E21 E00 ;  
H0293 ; P0839-R F41 D01 D63 ; L9999 L2528 L2506 ; L9999 L2186-R ;  
S9999 S1285-R ; S9999 S1387 ;  
- [004] 017 ; D01 D11 D10 D20 D18 D32 D50 D63 F41 E22 E00 D93 ; H0293 ;  
P0839-R F41 D01 D63 ; L9999 L2528 L2506 ; L9999 L2186-R ; S9999  
S1285-R ; S9999 S1387 ;  
- [005] 017 ; H0022 H0011 ; R00822 G1025 G0997 D01 D11 D10 D50 D82 F28  
F26 ; R00702 G1343 G1310 D01 D19 D18 D31 D50 D60 D88 F37 F35 E00 E21 ;  
P0884 P0839 H0293 F41 D01 D11 D19 D31 D50 D63 D90 E21 ; L9999 L2528  
L2506 ; S9999 S1285-R ; S9999 S1387 ; L9999 L2186-R ;  
- [006] 017 ; H0022 H0011 ; R00822 G1025 G0997 D01 D11 D10 D50 D82 F28  
F26 ; R01002 G1456 G1445 D01 D11 D10 D19 D18 D31 D50 D63 D90 F41 E00  
E21 ; P0884 P0839 H0293 F41 D01 D11 D19 D31 D50 D63 D90 E21 ; L9999  
L2528 L2506 ; S9999 S1285-R ; S9999 S1387 ; L9999 L2197 L2186 ;  
- [007] 017 ; ND03 ; ND02 ; Q9999 Q8877-R Q8855 ; Q9999 Q7374-R  
Q7330 ; Q9999 Q7363 Q7330 ; Q9999 Q8606-R ; Q9999 Q7330-R ; N9999  
N5970-R ; N9999 N5823 N5812 ; N9999 N5914-R ; N9999 N6199 N6177 ;  
B9999 B5152-R B4740 ; B9999 B4897 B4740 ; ND00 ; B9999 B4682 B4568 ;  
B9999 B3510-R B3372 ; B9999 B3452-R B3372 ; Q9999 Q8662 Q8606 ;  
- [008] 017 ; D01 D11 D10 D50 D61-R F37 F35 Ti 4B Tr E10 E00 ; R01644  
G3054 D01 D11 D10 D50 D93 Ti 4B Tr O- 6A ; R05356 G3054 D01 D11 D10  
D50 D92 Ti 4B Tr O- 6A ; C999 C102 C000 ; C999 C306 ;  
- [009] 017 ; D01 D11 D10 D50 D61-R F36 F35 Ti 4B Tr ; C999 C102 C000 ;  
C999 C306 ;  
- [010] 017 ; D01 D19 D18 D50 D61-R F36 F35 Ti 4B Tr ; C999 C102 C000 ;  
C999 C306 ;  
- [011] 017 ; D01 D19 D18 D50 D60 F38 F35 Ti 4B Tr E31 E30 ; C999 C102  
C000 ; C999 C306 ;  
- [012] 017 ; R01644 G3054 D01 D11 D10 D50 D93 Ti 4B Tr O- 6A ; R01363  
G1423 G1398 D01 D24 D22 D32 D42 D50 D60 D65 D89 F36 F35 F39 E30 E31 ;  
C999 C102 C000 ; C999 C157 ; C999 C306 ;  
- [013] 017 ; D00 D60 F52 H- P- 5A O- 6A ; R01711 D00 D60 H- O- 6A P-  
5A ; R01309 G3327 D01 D11 D10 D50 D63 D83 F53 ; R01077 G3327 D01 D11  
D10 D50 D63 D92 F53 ; R00973 G3327 D01 D19 D18 D33 D50 D63 D93 F53 ;  
A999 A511 A486 ; A999 A771 ;  
- [014] 017 ; D01 D11 D10 D50 D63 D81 D82 F53 ; A999 A511 A486 ; A999  
A771 ;

AMERICAN COPY

(C) WPI/Derwent

- [015] 017 ; D01 D11 D10 D19 D18 D31 D50 D63 D86 D88 D90 F54 ; A999 A511 A486 ; A999 A771 ;
- [016] 017 ; D00 F16 F53 H- N- 5A P- O- 6A ; A999 A511 A486 ; A999 A771 ;

NOT A TRUE COPY

XP-002299857

(C) WPI/Derwent

KP39-EP  
3-R  
63

AN - 1994-156722 [19]  
AP - JP19920253158 19920922  
CPY - KURS  
DC - A23  
DR - 1711-U 5356-U  
FS - CPI  
IC - C08G63/692 ; C08G63/78 ; C08G63/82 ; C08G63/85  
MC - A02-A06D A02-A10 A05-E04A A08-E02 A09-A02 A10-D05  
PA - (KURS) KURARAY CO LTD  
PN - JP6100679 A 19940412 DW199419 C08G63/85 005pp  
PR - JP19920253158 19920922  
XA - C1994-071940  
XIC - C08G-063/692 ; C08G-063/78 ; C08G-063/82 ; C08G-063/85  
AB - J06100679 Mfg. method of polyester comprises polycondensing esterified or ester-exchanged mixt. of dicarboxylic acid (or ester-formable deriv.) mainly of terephthalic acid and glycol mainly of EG, wherein polymsn. is conducted by adding an organic Ti-cpd. (in amt. 10-100 ppm as Ti-atom per theoretical yield of polyester) and a P-cpd. (in amt. 3-10 times mol per Ti-atom in the organic Ti cpd).  
- ADVANTAGE - Method gives a PET-based polyester with good colour and high transparency even in short cycle time, with low crystallisation peak temp. at cooling.  
- In an example, a slurry of 100 pts. TA and 45 pts. EG, 100 ppm per slurry of tetraethylammoniumhydroxide were esterised at 4 atmos. and 250 deg.C, obtaining a mixt. of bis(beta-hydroxyethyl)terephthalate and oligomers (conversion 95%); catalyst (0.039 pts. tetraisopropyltitanate and 0.047 pts. phosphoric acid; mol ratio 4.0 P/Ti) was added and polymerised at 270 deg.C and abs. 1 Torr. Prepolymer chip was dried and solid phase polycondensed at 205 deg.C for 15 hrs. Polyester chip: white. Limiting viscosity = 0.74 dl/g. Tcc = 160 deg.C. b-value = 3.8. Good parison transparency.(Dwg.0/0)  
IW - MANUFACTURE POLYESTER COMPRISE POLYCONDENSATION ESTERIFICATION ESTER EXCHANGE MIXTURE DI CARBOXYLIC ACID ESTER FORMING DERIVATIVE GLYCOL POLYMERISE CONDUCTING ADD ORGANIC TITANIUM@ COMPOUND PHOSPHORUS@ COMPOUND  
IKW - MANUFACTURE POLYESTER COMPRISE POLYCONDENSATION ESTERIFICATION ESTER EXCHANGE MIXTURE DI CARBOXYLIC ACID ESTER FORMING DERIVATIVE GLYCOL POLYMERISE CONDUCTING ADD ORGANIC TITANIUM@ COMPOUND PHOSPHORUS@ COMPOUND  
NC - 001  
OPD - 1992-09-22  
ORD - 1994-04-12  
PAW - (KURS) KURARAY CO LTD  
TI - Mfr of polyester - comprises polycondensing esterified or ester exchanged mixt of di:carboxylic acid or ester formable deriv and glycol, wherein polymerisation is conducted by adding an organic titanium@ cpd and phosphorus@ cpd  
A01 - [001] 017 ; H0022 H0011 ; G1343-R G1310 D01 D60 F37 F35 E00 ; G1025-R G0997 D01 F28 F26 ; L9999 L2186-R ; P0839-R F41 ; L9999 L2528 L2506 ; L9999 L2517 L2506 ; L9999 L2653 L2506 ; H0293 ; - [002] 017 ; H0022 H0011 ; G1343-R G1310 D01 D60 F37 F35 E00 ; R00822 G1025 G0997 D01 D11 D10 D50 D82 F28 F26 ; L9999 L2186-R ; P0839-R F41 ; L9999 L2528 L2506 ; L9999 L2517 L2506 ; L9999 L2653

6301 AM/AT ABUT COPY

(C) WPI/Derwent

- L2506 ; H0293 ;
- [003] 017 ; H0022 H0011 ; R00702 G1343 G1310 D01 D19 D18 D31 D50 D60 D88 F37 F35 E00 E21 ; G1025-R G0997 D01 F28 F26 ; L9999 L2186-R ; P0839-R F41 ; L9999 L2528 L2506 ; L9999 L2517 L2506 ; L9999 L2653 L2506 ; H0293 ;
- [004] 017 ; H0022 H0011 ; R00702 G1343 G1310 D01 D19 D18 D31 D50 D60 D88 F37 F35 E00 E21 ; R00822 G1025 G0997 D01 D11 D10 D50 D82 F28 F26 ; L9999 L2186-R ; P0839-R F41 ; L9999 L2528 L2506 ; L9999 L2517 L2506 ; L9999 L2653 L2506 ; H0293 ; P0884 ;
- [005] 017 ; G1025-R G0997 D01 F28 F26 ; R00822 G1025 G0997 D01 D11 D10 D50 D82 F28 F26 ; G1456-R G1445 D01 D63 F41 E00 E21 ; P0839-R F41 ; L9999 L2528 L2506 ; L9999 L2517 L2506 ; L9999 L2653 L2506 ; H0293 ; L9999 L2197 L2186 ;
- [006] 017 ; G1343-R G1310 D01 D60 F37 F35 E00 ; R00702 G1343 G1310 D01 D19 D18 D31 D50 D60 D88 F37 F35 E00 E21 ; G1025-R G0997 D01 F28 F26 ; R00822 G1025 G0997 D01 D11 D10 D50 D82 F28 F26 ; G1456-R G1445 D01 D63 F41 E00 E21 ; H0033 H0011 ; L9999 L2186-R ; P0839-R F41 ; L9999 L2528 L2506 ; L9999 L2517 L2506 ; L9999 L2653 L2506 ; H0293 ; L9999 L2197 L2186 ;
- [007] 017 ; ND03 ; B9999 B4262 B4240 ; B9999 B4397 B4240 ; B9999 B3678 B3554 ; B9999 B4795 B4773 B4740 ; K9723 ;
- [008] 017 ; D01 D11 D10 D50 D67 D88 F21 F16 ; C999 C102 C000 ; C999 C306 ;
- [009] 017 ; R05356 G3054 D01 D11 D10 D50 D92 Ti 4B Tr O- 6A ; R01711 D00 D60 H- O- 6A P- 5A ; C999 C102 C000 ; C999 C306 ;

COPI

XP-002299854

(C) WPI/Derwent

K839-EP  
S-R

64

AN - 2001-247935 [26]  
AP - JP19990132839 19990513  
CPY - TEIJ  
DC - A23 E11 E12 F01  
DR - 1309-S 1309-U 1644-S 1644-U  
FS - CPI  
IC - C08G63/82 ; D01F6/62  
MC - A02-A06 A05-E01A1 A10-D05 E05-G09C E05-L01 E10-G02A1 F01-D04 N03-B01  
N05-B N05-E01  
M3 - [01] A422 A960 C710 H4 H401 H481 H8 M210 M214 M231 M272 M281 M320 M411  
M510 M520 M530 M540 M620 M630 M730 M782 M904 M905 M910 Q323 Q421;  
R01644-K R01644-C R01644-M; 1644-S 1644-U  
- [02] A422 A960 C710 H4 H401 H481 H8 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216  
M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M272 M281 M320 M411  
M510 M520 M530 M540 M620 M630 M730 M782 M904 M905 Q323 Q421;  
0036-45401-K 0036-45401-C 0036-45401-M  
- [03] B415 B701 B713 B720 B815 B831 M210 M211 M272 M283 M320 M411 M510  
M520 M530 M540 M620 M730 M782 M904 M905 M910 Q323 Q421; R01309-K  
R01309-C R01309-M; 1309-S 1309-U  
- [04] B415 B701 B713 B720 B815 B831 H401 H402 H403 H481 H482 H483 M210  
M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231  
M232 M233 M272 M280 M281 M282 M283 M312 M320 M321 M322 M323 M332 M342  
M383 M391 M392 M393 M411 M510 M520 M530 M540 M620 M730 M782 M904 M905  
Q323 Q421; 0036-45402-K 0036-45402-C 0036-45402-M  
- [05] G001 G002 G010 G011 G012 G013 G014 G015 G016 G017 G019 G020 G021  
G022 G029 G030 G039 G040 G050 G100 G111 G112 G113 G221 G299 G553 G563  
J0 J012 J013 J014 J2 J231 J232 M121 M122 M123 M124 M125 M129 M136 M139  
M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226  
M231 M232 M233 M272 M280 M281 M282 M283 M320 M414 M510 M520 M531 M532  
M533 M540 M541 M542 M543 M720 M904 M905 N209 N262 N309 N342 N441 N513  
Q323; 0036-45403-K 0036-45403-P  
PA - (TEIJ) TEIJIN LTD  
PN - JP2000319370 A 20001121 DW200126 C08G63/82 006pp  
PR - JP19990132839 19990513  
XA - C2001-074755  
XIC - C08G-063/82 ; D01F-006/62  
AB - JP2000319370 NOVELTY - Manufacturing method of polyesters comprises  
polycondensing an ethylene glycol ester of bifunctional aromatic  
carboxylic acid and/or its lower polymer in the presence of a  
catalyst, wherein said catalyst is a reaction product of a titanium  
compound and a phosphorus compound in mol ratio of 1/1-1/5.  
- DETAILED DESCRIPTION - Manufacturing method of polyesters comprises  
polycondensing an ethylene glycol ester of bifunctional aromatic  
carboxylic acid and/or its lower polymer in the presence of a  
catalyst, wherein said catalyst is a reaction product of a titanium  
compound and a titanium compound of formula (RO)(3-n)P(=O)-(OCH2CH2)  
n-OH (III) in mol ratio of 1/1-1/5. The titanium compound is a  
reaction product of a compound of formula Ti(OR)4 (I) with an aromatic  
polyvalent carboxylic acid or its anhydride of formula (II):  
- R = at least 2C alkyl;  
- n = 2-4.  
- R = H or alkyl; and  
- n = 0-3.  
- USE - Specific application is not described in the text except that a  
word spinnerette is used which is usually used in the spinning of a

EX-100  
ANALYST  
3.11.80

(C) WPI/Derwent

fiber.

- ADVANTAGE - Product provides a good color and excels in melt heat stability. Spinnerette contamination is very little even in a long spinning time.

- (Dwg.0/0)

CN - R01644-K R01644-C R01644-M 0036-45401-K 0036-45401-C 0036-45401-M  
R01309-K R01309-C R01309-M 0036-45402-K 0036-45402-C 0036-45402-M  
0036-45403-K 0036-45403-P

DRL - 1644-S 1644-U 1309-S 1309-U

IW - METHOD MANUFACTURE SUPERIOR MELT HEAT STABILISED

IKW - METHOD MANUFACTURE SUPERIOR MELT HEAT STABILISED

NC - 001

OPD - 1999-05-13

ORD - 2000-11-21

PAW - (TEIJ) TEIJIN LTD

TI - Method for manufacturing polyesters having superior coloring, melt heat stability and moldability

A01 - [001] 018 ; H0022 H0011 ; R00822 G1025 G0997 D01 D11 D10 D50 D82 F28  
F26 ; G1456-R G1445 G4024 D01 D63 F41 F90 E00 D18-R ; P0839-R F41  
D01 D63 ; P0884 P1978 P0839 H0293 F41 D01 D11 D10 D19 D18 D31 D50 D63  
D90 E21 E00 ; L9999 L2528 L2506 ; L9999 L2197 L2186 ; H0293 ;  
S9999 S1070-R

- [002] 018 ; H0022 H0011 ; R00822 G1025 G0997 D01 D11 D10 D50 D82 F28  
F26 ; R01002 G1456 G1445 G4024 D01 D11 D10 D19 D18 D31 D50 D63 D76  
D90 F41 F90 E00 E21 ; P0839-R F41 D01 D63 ; P0884 P1978 P0839 H0293  
F41 D01 D11 D10 D19 D18 D31 D50 D63 D90 E21 E00 ; L9999 L2528 L2506 ;  
L9999 L2197 L2186 ; H0293 ; S9999 S1070-R

- [003] 018 ; R00822 G1025 G0997 D01 D11 D10 D50 D82 F28 F26 ; G1456-R  
G1445 G4024 D01 D63 F41 F90 E00 D18-R ; R01002 G1456 G1445 G4024 D01  
D11 D10 D19 D18 D31 D50 D63 D76 D90 F41 F90 E00 E21 ; P0839-R F41 D01  
D63 ; P0884 P1978 P0839 H0293 F41 D01 D11 D10 D19 D18 D31 D50 D63 D90  
E21 E00 ; L9999 L2528 L2506 ; L9999 L2197 L2186 ; H0293 ; S9999  
S1070-R ; H0033 H0011

- [004] 018 ; ND03 ; B9999 B4262 B4240 ; B9999 B4682 B4568 ; B9999  
B3623 B3554 ; N9999 N6962-R ; B9999 B3678 B3554 ; ND02

- [005] 018 ; D01 D11 D10 D50 O- 6A Ti 4B Tr D88 D92 D93 D94 D95 ;  
R01644 G3054 D01 D11 D10 D50 D93 Ti 4B Tr O- 6A ; D01 D19 D18 D31 D76  
D50 D60 D88 D89 D90 F36 F35 F37 F38 ; D01 D60 D63 F53 D82 D84 D86 F27  
F26 F28 F29 ; C999 C102 C000 ; C999 C306 ; C999 C248 ; C999 C340 ;  
C999 C157

- [006] 018 ; R01433 D01 D11 D10 D50 D61 D84 F36 F35 Mn 7B Tr ; C999  
C102 C000 ; C999 C306 ; C999 C340





IFW

**PATENT APPLICATION**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re application of

Docket No: Q89074

Tsuyoshi MASUDA, et al.

Application No.: 10/542,048

Group Art Unit: 1796

Confirmation No.: 6247

Examiner: Gennadiy MESH

Filed: July 13, 2005

For: MODIFIED CROSS-SECTION POLYESTER FIBERS

**INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT**  
**UNDER 37 C.F.R. §§ 1.97 and 1.98**

**MAIL STOP AMENDMENT**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In accordance with the duty of disclosure under 37 C.F.R. § 1.56, Applicant hereby notifies the U.S. Patent and Trademark Office of the documents which are listed on the attached PTO/SB/08 A & B (modified) form which the Examiner may deem material to patentability of the claims of the above-identified application.

One copy of each of the listed documents is submitted herewith, except for the following: U.S. patents and/or U.S. patent publications; and co-pending non-provisional U.S. applications filed after June 30, 2003.

The present Information Disclosure Statement is being filed: Before the mailing date of the first Office Action on the merits and therefore, no Statement under 37 C.F.R. § 1.97(e) or fee under 37 C.F.R. § 1.17(p) is required.

In compliance with the concise explanation requirement under 37 C.F.R. § 1.98(a)(3) for foreign language documents, Applicant submits that the English abstracts submitted herewith constitute a concise statements of relevance. It should be noted English abstracts were not available at the time of filing for some of the foreign references.

The submission of the listed documents is not intended as an admission that any such document constitutes prior art against the claims of the present application. Applicant does not waive any right to take any action that would be appropriate to antedate or otherwise remove any listed document as a competent reference against the claims of the present application.

The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.


Respectfully submitted,

SUGHRUE MION, PLLC  
Telephone: (202) 293-7060  
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE

**23373**

CUSTOMER NUMBER

  
Joseph J. Ruch, Jr.  
Registration No. 26,577

Date: October 9, 2007

Substitute for Form 1449 A &amp; B/PTO

**INFORMATION DISCLOSURE  
STATEMENT BY APPLICANT**

(use as many sheets as necessary)

Complete if Known

Application Number	10/542,048
Confirmation Number	6247
Filing Date	July 13, 2005
First Named Inventor	Tsuyoshi MASUDA
Art Unit	unknown
Examiner Name	unknown
Attorney Docket Number	Q89074

Sheet 1 of 4

**U.S. PATENT DOCUMENTS**

Examiner Initials*	Cite No. <sup>1</sup>	Document Number		Publication Date MM-DD-YYYY	Name of Patentee or Applicant of Cited Document
		Number	Kind Code <sup>2</sup> (if known)		
		US 7,087,299	B2	08-08-2006	TEIJIN FIBERS LTD
		US 7,189,797	B2	03-13-2007	TEIJIN LTD
		US 6,284,370	B1	09-04-2001	FUJIMOTO ET AL
		US 6,316,101	B2	11-13-2001	KATO ET AL
		US 2003/0059612	A1	03-27-2003	CHO ET AL
		US 2006/0147709	A1	07-06-2006	MIZUMURA ET AL
		US 2006/0057373	A1	03-16-2006	TEIJIN FIBERS LTD
		US 2006/0051576	A1	03-09-2006	SOEDA ET AL

**FOREIGN PATENT DOCUMENTS**

Examiner Initials*	Cite No. <sup>1</sup>	Foreign Patent Document			Publication Date MM-DD-YYYY	Name of Patentee or Applicant of Cited Document	Translation <sup>6</sup>
		Country Code <sup>3</sup>	Number <sup>4</sup>	Kind Code <sup>5</sup> (if known)			
		JP	11350250	A	12-21-1999	UNITAKA LTD	Abstract
		WO	03/027166	A1	04-03-2003	TEIJIN LTD	
		JP	2003-293222		10-15-2003		Abstract
		WO	92/13119	A1	08-06-1992	COLLINS ET AL	Abstract
		GB	769220		03-06-1957		
		WO	9619520	A1	06-27-1996	EASTMAN CHEMICAL CO.	

**NON PATENT LITERATURE DOCUMENTS**

Examiner Initials*	Cite No. <sup>1</sup>	Include name of the author (in CAPITAL LETTERS), title of the article (when appropriate), title of the item (book, magazine, journal, serial, symposium, catalog, etc.), date, page(s), volume-issue number(s), publisher, city, and/or country where published.	Translation <sup>6</sup>
		DATABASE WPI, Section Ch, Week 198742, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1987-294861	
		DATABASE WPI, Section Ch, Week 199429, Derwent Publications Ltd., London, GB, AN1994-238136	
		DATABASE WPI, Section Ch, Week 199419, Derwent Publications Ltd., London, GB, AN 1994-156722	
		DATABASE WPI, Section Ch, Week 200126, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2001-247935	

Examiner Signature

Date Considered

\*EXAMINER: Initial if reference considered, whether or not citation is in conformance with MPEP 609. Draw line through citation if not in conformance and not considered. Include copy of this form with next communication to applicant.

<sup>1</sup>Applicant's unique citation designation number (optional). <sup>2</sup>See Kind Codes of USPTO Patent Documents at [www.uspto.gov](http://www.uspto.gov), MPEP 901.04 or follow the hyperlink from the title of the document to the intranet. <sup>3</sup>Enter Office that issued the document, by the two-letter code (WIPO Standard ST. 3). <sup>4</sup>For Japanese patent documents, the indication of the year of the reign of the Emperor must precede the serial number of the patent document. <sup>5</sup>Kind of document by the appropriate symbols as indicated on the document under WIPO Standard ST. 16 if possible. <sup>6</sup>Applicant is to indicate here if English language Translation is attached.

Substitute for Form 1449 A & B/PTO  <b><u>INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT</u></b>  <i>(use as many sheets as necessary)</i>			<i>Complete if Known</i>		
			Application Number	10/542,048	
			Confirmation Number	July 13, 2005	
			Filing Date	Tsuyoshi MASUDA	
			First Named Inventor	unknown	
			Art Unit	unknown	
Examiner Name	July 13, 2005				
Sheet	2	of	4	Attorney Docket Number	Q89074

### U.S. PATENT DOCUMENTS

Examiner Initials*	Cite No. <sup>1</sup>	Document Number		Publication Date MM-DD-YYYY	Name of Patentee or Applicant of Cited Document
		Number	Kind Code <sup>2</sup> (if known)		
	23	US 5,331,032		07-19-1994	SUZUKI ET AL
	24	US 6,593,447		07-15-2003	TEIJIN LTD
	25	US 2006/014920		01-19-2006	SHIRAKAWA ET AL
	26	US 4,208,527		06-17-1980	HORLBECK ET AL
	27	US 4,254,018		03-03-1981	KOWALLIK ET AL
	28	US 5,565,522		10-15-1996	BOHRINGER ET AL
	29	US 5,744,572		04-28-1998	SCHUMANN ET AL
	30	US 5,981,690		11-09-1999	LUSTIG ET AL
	31	US 6,262,220		07-17-2001	PASCHKE ET AL

### FOREIGN PATENT DOCUMENTS

Examiner Initials*	Cite No. <sup>1</sup>	Foreign Patent Document			Publication Date MM-DD-YYYY	Name of Patentee or Applicant of Cited Document	Translation <sup>6</sup>
		Country Code <sup>3</sup>	Number <sup>4</sup>	Kind Code <sup>5</sup> (if known)			
	32	EP	1094137	A1	09-10-2000	BERGMANN ET AL	Abstract
	34	EP	1273610	A1	06-02-2002	MITSUBISHI CHEMICAL CORP	
	35	WO	02070451	A1	09-12-2002	DUAN, J	
	36	WO	9910573	A1	03-04-1999	DEAN ET AL	
	38	JP	2003-119270	A	04-23-2003		Abstract
	39	JP	2003-150655	A	05-23-2003	SEKISUI CHEM CO LTD	Abstract
	40	EP	1 437 373	A1	07-14-2004	TEIJIN LTD	
	41	CN	1078274	A	11-10-1993		
	42	CN	1302923	A	07-11-2001		
	43	JP	47-26597		10-25-1972		

### NON PATENT LITERATURE DOCUMENTS

Examiner Initials*	Cite No. <sup>1</sup>	Include name of the author (in CAPITAL LETTERS), title of the article (when appropriate), title of the item (book, magazine, journal, serial, symposium, catalog, etc.), date, page(s), volume-issue number(s), publisher, city, and/or country where published.	Translation <sup>6</sup>

Examiner Signature		Date Considered	

\*EXAMINER: Initial if reference considered, whether or not citation is in conformance with MPEP 609. Draw line through citation if not in conformance and not considered. Include copy of this form with next communication to applicant.

<sup>1</sup>Applicant's unique citation designation number (optional). <sup>2</sup>See Kind Codes of USPTO Patent Documents at [www.uspto.gov](http://www.uspto.gov), MPEP 901.04 or follow the hyperlink from the title of the document to the intranet. <sup>3</sup>Enter Office that issued the document, by the two-letter code (WIPO Standard ST. 3). <sup>4</sup>For Japanese patent documents, the indication of the year of the reign of the Emperor must precede the serial number of the patent document. <sup>5</sup>Kind of document by the appropriate symbols as indicated on the document under WIPO Standard ST. 16 if possible. <sup>6</sup>Applicant is to indicate here if English language Translation is attached.

Substitute for Form 1449 A & B/PTO  <b><u>INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT</u></b>  <i>(use as many sheets as necessary)</i>			<i>Complete if Known</i>	
			Application Number	10/542,048
			Confirmation Number	July 13, 2005
			Filing Date	Tsuyoshi MASUDA
			First Named Inventor	unknown
			Art Unit	unknown
Examiner Name	July 13, 2005			
Attorney Docket Number	Q89074			
Sheet	3	of	4	

## U.S. PATENT DOCUMENTS

Examiner Initials*	Cite No. <sup>1</sup>	Document Number		Publication Date MM-DD-YYYY	Name of Patentee or Applicant of Cited Document
		Number	Kind Code <sup>2</sup> (if known)		
		US 6,231,976	B1	05-15-2001	EASTMAN CHEMICAL CO
		US 6,197,856	B1	03-06-2001	EASTMAN CHEMICAL CO
		US 6,359,079	B1	03-19-2002	PALMER, JR
		US 6,672,208	B2	01-06-2004	BECHTLER ET AL
		US 6,701,302	B1	03-02-2004	SCHAEFFER ET AL

## FOREIGN PATENT DOCUMENTS

Examiner Initials*	Cite No. <sup>1</sup>	Foreign Patent Document			Publication Date MM-DD-YYYY	Name of Patentee or Applicant of Cited Document	Translation <sup>6</sup>
		Country Code <sup>3</sup>	Number <sup>4</sup>	Kind Code <sup>5</sup> (if known)			
		WO	02070451	A1	09-12-2002	DUAN, J	
		JP	2002-212833	A	07-31-2002		Abstract
		JP	8209475	A	08-13-1996		Abstract
		JP	10158947	A	06-16-1998		Abstract
		JP	48-2229		01-12-1973		
		JP	2003-070082	A	03-07-2003	MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD	Abstract
		JP	2003-008158	A	01-10-2003	HITACHI CHEM CO LTD	Abstract

## NON PATENT LITERATURE DOCUMENTS

Examiner Initials*	Cite No. <sup>1</sup>	Include name of the author (in CAPITAL LETTERS), title of the article (when appropriate), title of the item (book, magazine, journal, serial, symposium, catalog, etc.), date, page(s), volume-issue number(s), publisher, city, and/or country where published.	Translation <sup>6</sup>

Examiner Signature		Date Considered	
--------------------	--	-----------------	--

\*EXAMINER: Initial if reference considered, whether or not citation is in conformance with MPEP 609. Draw line through citation if not in conformance and not considered. Include copy of this form with next communication to applicant.

<sup>1</sup> Applicant's unique citation designation number (optional). <sup>2</sup> See Kind Codes of USPTO Patent Documents at [www.uspto.gov](http://www.uspto.gov), MPEP 901.04 or follow the hyperlink from the title of the document to the intranet. <sup>3</sup> Enter Office that issued the document, by the two-letter code (WIPO Standard ST. 3). <sup>4</sup> For Japanese patent documents, the indication of the year of the reign of the Emperor must precede the serial number of the patent document. <sup>5</sup> Kind of document by the appropriate symbols as indicated on the document under WIPO Standard ST. 16 if possible. <sup>6</sup> Applicant is to indicate here if English language Translation is attached.

Substitute for Form 1449 A & B/PTO  <b><u>INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT</u></b>  <i>(use as many sheets as necessary)</i>			<i>Complete if Known</i>		
			Application Number	10/542,048	
			Confirmation Number	July 13, 2005	
			Filing Date	Tsuyoshi MASUDA	
			First Named Inventor	unknown	
			Art Unit	unknown	
			Examiner Name	July 13, 2005	
Sheet	4	of	4	Attorney Docket Number	Q89074

### U.S. PATENT DOCUMENTS

Examiner Initials*	Cite No. <sup>1</sup>	Document Number		Publication Date MM-DD-YYYY	Name of Patentee or Applicant of Cited Document
		Number	Kind Code <sup>2</sup> (if known)		

### FOREIGN PATENT DOCUMENTS

Examiner Initials*	Cite No. <sup>1</sup>	Foreign Patent Document			Publication Date MM-DD-YYYY	Name of Patentee or Applicant of Cited Document	Translation <sup>6</sup>
		Country Code <sup>3</sup>	Number <sup>4</sup>	Kind Code <sup>5</sup> (if known)			
		JP	2003-70083	A	03-07-2003		Abstract
		WO	2004063441	A1	07-29-2004	TEIJIN FIBERS LTD	Abstract
		JP	5-106168	A	04-27-1993	TEIJIN LTD	Abstract
		JP	09119051	A	05-06-1997	NIPPON ESTER CO, LTD	

### NON PATENT LITERATURE DOCUMENTS

Examiner Initials*	Cite No. <sup>1</sup>	Include name of the author (in CAPITAL LETTERS), title of the article (when appropriate), title of the item (book, magazine, journal, serial, symposium, catalog, etc.), date, page(s), volume-issue number(s), publisher, city, and/or country where published.	Translation <sup>6</sup>

Examiner Signature		Date Considered	
--------------------	--	-----------------	--

\*EXAMINER: Initial if reference considered, whether or not citation is in conformance with MPEP 609. Draw line through citation if not in conformance and not considered. Include copy of this form with next communication to applicant.

<sup>1</sup> Applicant's unique citation designation number (optional). <sup>2</sup> See Kind Codes of USPTO Patent Documents at [www.uspto.gov](http://www.uspto.gov), MPEP 901.04 or follow the hyperlink from the title of the document to the intranet. <sup>3</sup> Enter Office that issued the document, by the two-letter code (WIPO Standard ST. 3). <sup>4</sup> For Japanese patent documents, the indication of the year of the reign of the Emperor must precede the serial number of the patent document. <sup>5</sup> Kind of document by the appropriate symbols as indicated on the document under WIPO Standard ST. 16 if possible. <sup>6</sup> Applicant is to indicate here if English language Translation is attached.

**JP11350250**

**Title:**  
**PRODUCTION OF FINE POLYESTER FIBER**

**Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for stably producing a polyester fiber with slight unevenness, good uniformity and fine single fiber through hot drawing process using a simple spinning-and-drawing unit and a cylindrical heating unit.

**SOLUTION:** This method for producing a polyester fiber with a single fiber fineness of  $\leq 1.0$  denier comprises melt spinning of the corresponding polymer through a spinneret 1, cooling and solidifying the resultant spun filament yarns Y once, heat-treating the yarns thus solidified through a cylindrical heating unit 4, cooling again the yarns thus heat-treated and then joining the yarns together which are then taken up; wherein the polymer to be used is a polyethylene terephthalate  $\leq 2,000$  p in melt viscosity, the yarns are allowed to pass through a yarn-fixing guide 3 with an inner diameter of 8-16 mm set up at a position 10-20 cm above the entrance of the cylindrical heating unit 4, and it is so designed that the effective heating length of the heating unit 4 is 30-80 cm, the distance between the underside of the spinneret 1 and the yarn-joining position under the heating unit 4 is 140-220 cm, and yarn takeup velocity is 3,000-4,500 m/min.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-350250

(43) 公開日 平成11年(1999)12月21日

(51) Int.Cl.<sup>9</sup>

D 0 1 F 6/62

識別記号

3 0 1

F I

D 0 1 F 6/62

3 0 1 Q

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-158882

(22) 出願日 平成10年(1998)6月8日

(71) 出願人 000004503

ユニチカ株式会社

兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(72) 発明者 橋本 和典

京都府宇治市宇治小桜23 ユニチカ株式会  
社中央研究所内

(72) 発明者 角本 幸治

京都府宇治市宇治小桜23 ユニチカ株式会  
社中央研究所内

(72) 発明者 阿部 清二

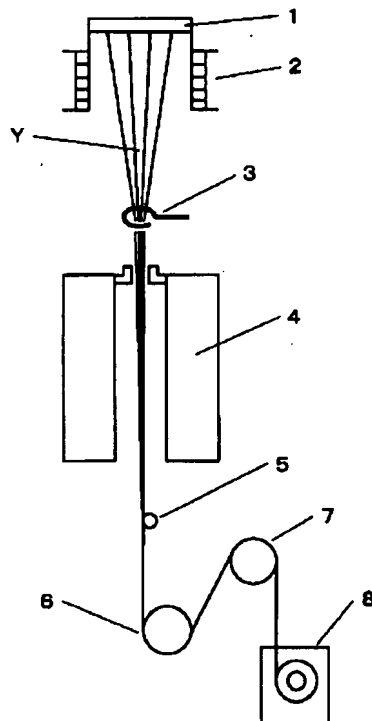
京都府宇治市宇治小桜23 ユニチカ株式会  
社中央研究所内

(54) 【発明の名称】 細繊維ポリエステル繊維の製造法

(57) 【要約】

【課題】 筒状加熱装置を用いて加熱延伸法により製造するに際して、簡易な紡糸延伸装置で、糸斑が少なく、均整度の良好な単糸繊維が小さいポリエステル繊維を安定して製造することができる製造法を提供する。

【解決手段】 ポリマーを紡糸口金1より熔融紡出し、紡糸糸条Yを一旦冷却固化した後、筒状加熱装置4を通して熱処理し、再び冷却した後糸条Yを集束し、引き取ることにより単糸繊維が1.0デニール以下のポリエステル繊維を製造する方法である。ポリマーは熔融粘度が2000ポイズ以下のポリエチレンテレフタレートを用い、筒状加熱装置4の入口の上方10~20cmの位置に内径が8~16mmの糸条固定ガイド3を設けて糸条を通過させ、筒状加熱装置4の有効加熱長を30~80cm、口金1面から筒状加熱装置4下方の糸条の集束位置までの距離を140~220cm、糸条の引取速度を3000~4500m/分とする。





## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリマーを紡糸口金より熔融紡出し、紡糸糸を一旦冷却固化した後、筒状加熱装置を通過させて熱処理し、再び冷却した後に糸条を集束し、引き取ることににより単糸繊度が1.0デニール以下のポリエステル繊維を製造する方法において、ポリマーは温度280℃、せん断速度500/sにおける熔融粘度が2000ポイズ以下のポリエチレンテレフタレートを用い、筒状加熱装置の入口の上方10～20cmの位置に内径が8～16mmの糸条固定ガイドを設けて糸条を通過させ、筒状加熱装置の有効加熱長を30～80cm、口金面から筒状加熱装置下方の糸条の集束位置までの距離を140～220cm、糸条の引取速度を3000～4500m/分とすることを特徴とする細繊度ポリエステル繊維の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、単糸繊度が小さいポリエステル繊維を、筒状加熱装置を用いた加熱延伸法で製造する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレートに代表されるポリエステル繊維は、衣料用、産業資材用等に広く使用されている。ポリエステル繊維を製造する方法としては、ポリエステルの熔融吐出し、冷却固化後、引き取り、数個の加熱ローラを用いて延伸を行う方法が一般的である。近年、工程を簡略化するために、延伸工程をローラを用いずに、紡出糸を一旦冷却固化した後、加熱筒内を通過させ、空気抗力を利用して延伸を行う、加熱延伸法が行われている。この方法はローラによる延伸法と異なり、多数の加熱ローラを必要としないため、生産コストの削減、操業の簡易化に有利な方法である。

【0003】しかしながら、この方法によると、未集束の糸条を高温雰囲気中を通過させた後に集束するため、紡糸口金から集束位置までの距離が通常の紡糸延伸法より長くなり、雰囲気温度の変化が大きくなり、加熱装置に至るまでの糸条の走行時の糸揺れが大きくなり、これが原因で糸斑が発生するという問題がある。特に、単糸繊度が小さい糸条の場合にこのような糸斑の発生が多かった。

【0004】特開昭56-4731号公報、特開昭60-75609号公報には、糸斑の発生を抑制するために、加熱筒内に加熱気体を供給し、筒内の雰囲気温度を安定させる方法が開示されている。しかしながら、これらはいずれも単糸間の繊度差を抑制することには効果があるが、糸長方向の斑を改善することはできなかった。さらに、これらの方法では加熱筒内で直接糸条に加熱気体（熱風）が当たるため、特に単糸繊度が小さい糸条の場合は糸揺れが大きくなり、糸斑の発生を抑制すること

【0005】以上のように、単糸繊度が小さいポリエステル繊維を、筒状加熱装置を用いて加熱延伸法により製造する際に、糸斑が少なく、均整度の良好な糸条を得る方法は確立されていない。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記のような問題点を解決するものであって、筒状加熱装置を用いて加熱延伸法により単糸繊度が小さいポリエステル繊維を製造するに際して、簡易な紡糸延伸装置で、糸斑が少なく、均整度の良好な糸条を安定して製造することができる製造法を提供することを技術的な課題とするものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために検討の結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は、ポリマーを紡糸口金より熔融紡出し、紡糸糸を一旦冷却固化した後、筒状加熱装置を通過させて熱処理し、再び冷却した後に糸条を集束し、引き取ることににより単糸繊度が1.0デニール以下のポリエステル繊維を製造する方法において、ポリマーは温度280℃、せん断速度500/sにおける熔融粘度が2000ポイズ以下のポリエチレンテレフタレートを用い、筒状加熱装置の入口の上方10～20cmの位置に内径が8～16mmの糸条固定ガイドを設けて糸条を通過させ、筒状加熱装置の有効加熱長を30～80cm、口金面から筒状加熱装置下方の糸条の集束位置までの距離を140～220cm、糸条の引取速度を3000～4500m/分とすることを特徴とする細繊度ポリエステル繊維の製造法を要旨とするものである。

【0008】なお、本発明において、ポリエチレンテレフタレートの熔融粘度は、島津製作所製フローテスターCFT-500Dを用い、温度280℃、せん断速度500/sで測定するものである。

## 【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明を図面を用いて詳細に説明する。図1は、本発明の製造法の一実施態様を示す概略工程図である。まず、紡糸口金1からポリエステルの熔融紡出し、冷却風吹付装置2によって糸条Yを冷却固化した後、糸条固定ガイド3を経由して、筒状加熱装置4の中を通過させる。筒状加熱装置4で熱処理された糸条は、自然冷却後、油剤付与装置5により油剤付与と同時に集束され、その後、第1ローラ（引取ローラ）6により引き取られ、第2ローラ7を介して、捲取装置8で巻き取られる。

【0010】本発明で使用するポリエステルは、ポリエチレンテレフタレートを主体とするものであり、本発明の目的とする均整度に優れた繊維を得るには、紡出時の熔融特性を制御することが重要であり、温度280℃、せん断速度500/sで測定した熔融粘度が2000ポ

融粘度が2000ボイズより高いと、吐出から冷却固化に至る間のわずかな揺れが、糸条の細化挙動に大きく影響し、糸斑が大きくなる。また、実用的な強度の糸条を得ることを考慮すると、1200～1900ボイズがより好ましい。

【0011】そして、本発明で使用するポリエステルは、ポリエステル本来の性質を損なわない程度において、第3成分が混合あるいは共重合されたもの、あるいは艶消剤、着色剤、安定剤、制電剤等を含んでいるものでもよい。

【0012】また、重合度は上記の熔融粘性を有するものを選定すればよいが、フェノールと四塩化エタンの当重量混合物を溶媒とし、濃度0.5g/dl、温度25℃で測定した相対粘度が1.25～1.35程度のものが好ましい。

【0013】そして、本発明においては、糸条固定ガイド3を筒状加熱装置4の入口より10～20cm上方に設ける。糸条固定ガイド3は筒状加熱装置4に入る糸条の走行を安定させるためのものであって、集束を行うものではない。筒状加熱装置の上方で糸条の走行位置を固定することにより、筒状加熱装置内での糸条の走行が安定し、糸斑の発生を抑制することが可能となる。この位置が10cmより下方（筒状加熱装置4と糸条固定ガイド3間の距離が10cm未満）では、糸条の走行が十分に安定化せず、糸条の揺れを抑制する効果が乏しくなる。一方、20cmより上方（筒状加熱装置4と糸条固定ガイド3間の距離が20cm超）では、糸条の冷却が不十分なまま糸条固定ガイド3に導かれることとなり、ガイド部分で糸切れが発生する。

【0014】また、糸条固定ガイド3の内径は8～16mmとする。内径が8mmより小さいと、糸条が筒状加熱装置内で受ける空気抵抗が小さくなり、十分な延伸効果が得られない。一方、16mmより大きいと、糸条の走行を安定させる効果が小さくなり、筒状加熱装置内での熱処理において糸斑が生じる。糸条固定ガイド3は、セラミック製で研磨加工されたもの等、表面粗度が小さいものが好ましい。

【0015】筒状加熱装置の有効加熱長は、30～80cmとすることが必要である。従来、通常使用されていた加熱装置は100cm以上のものであったが、単糸繊度が1デニール以下の細繊度糸条の場合、糸条の質量当たりの表面積が大きく、効率よく熱と空気抵抗を受けるため、通常より短い加熱長で延伸効果が得られ、加熱長を必要以上に長くすると、糸斑を誘発する原因となる。

【0016】本発明者らは、種々の長さの加熱装置を用いて、加熱長と延伸効果および糸斑との関係を解析した結果、有効加熱長を前記範囲の長さとすることで最適な延伸効果と良好な均整度の糸条が得られることを見出した。したがって、有効加熱長が30cm未満である

なり、80cmより長いと、糸斑が発生しやすくなる。なお、筒状加熱装置としては、加熱筒内に加熱気体を供給して加熱するものではなく、アルミヒータや熱媒を通電により加熱し、内壁温度を調整するものが好ましい。

【0017】また、加熱装置内の温度は、有効加熱長、引取速度等の条件に応じて適宜調節されるが、内壁温度が170～250℃とすることが好ましい。170℃以下では加熱効果が乏しく、250℃以上では、糸条が壁面に接触したときに融着してしまい、好ましくない。

【0018】そして、筒状加熱装置で熱処理された糸条は、筒状加熱装置を出て自然冷却された後、集束される。本発明では、口金面から集束位置（図1では油剤付与装置5の位置）までの距離を140～220cmとする。口金面から集束位置までの距離は、加熱装置の長さと同様に、糸斑に大きく影響する要因であり、この距離が長いと、糸揺れが発生しやすくなるうえに、周囲の雰囲気の変化による外乱の影響を受けやすくなり、糸斑を誘発する。この距離が140cmより短いと、筒状加熱装置を通過した後の糸条の冷却が十分になされず、得られる繊維の強度が低下する原因となる。一方、220cmより長いと、糸揺れが生じて糸斑を誘発する。

【0019】集束の方法としては、図1に示すように油剤付与装置を用いて油剤の付与と同時に集束を行うことが好ましく、このとき、油剤付与装置としては、オイリングローラやスリット型オイリング装置等を用いることが好ましい。

【0020】糸条の集束後に引取ローラ（図1では第1ローラ6）によって糸条を引き取るが、糸条の引取速度は3000～4500m/分とすることが必要である。引取速度が3000m/分より低いと、引取張力が低くなるため、一方、4500m/分より高いと、糸条が筒状加熱装置内を通過する時間が短くなるため、いずれも、十分な延伸効果が得られない。特に、単糸繊度が0.5デニール以下の糸条を製造する場合、引取速度が4500m/分より高いと、紡糸中に糸切れが多発しやすくなる。

【0021】本発明においては、第2ローラ7を設けることなく、第1ローラ6で引き取った後、そのまま捲き取っても実用的な物性を有する繊維が得られるが、用途に応じた物性の微調整や捲形態を良好なものとするために、第1ローラ6と第2ローラ7間で若干の延伸又は弛緩処理を施してもよい。

【0022】その際、第2ローラ7と第1ローラ6との表面速度比（第2ローラ7の速度/第1ローラ6の速度）は、0.95～1.20程度が好ましく、0.95より小さいと、捲き取り時の張力が低くなり、捲形態が悪くなり、1.20より大きいと、糸条の残留伸度が低くなりすぎ、毛羽の発生を招き好ましくない。

【0023】また、得られる繊維の熱収縮率や熱収縮応

ローラと捲取装置の間等で熱処理を行ってもよく、例えば、第2ローラ7の表面温度を80～180℃の範囲にして熱処理することや、第2ローラ7と捲取装置8の間に加熱蒸気吹き付け装置を設け、100～180℃の加熱蒸気を吹き付けて熱処理することが好ましい。

【0024】本発明の方法は、単糸繊度が1.0d以下の細繊度ポリエステル繊維を製造するものであるが、製造するポリエステルの単糸繊度は0.1～1.0dがより好ましく、フィラメント数は、特に限定されるものではないが、20～200本程度とすることが好ましい。

【0025】そして、本発明によれば、強度が4.0～5.5g/d、伸度が25～50%、初期ヤング率が75～105g/dの範囲の細繊度のポリエステル繊維を製造することができる。

【0026】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。なお、本発明における特性値の測定は次のとおりに行った。

(a) 強伸度

島津製作所製オートグラフS-100を用い、JIS L 1013に準じて測定した。

(b) 初期ヤング率

強伸度測定時に得られた荷重-伸張曲線の初期の傾きから求めた。

(c) 糸斑(U%)

スイス・ツェルベール社製のウースタ糸斑測定装置を用いて測定した。

(d) 熔融粘度

前記の方法で測定した。

【0027】実施例1～5、比較例1～6

図1に示す工程に従って行った。相対粘度(フェノールと四塩化エタンとの当重量混合物を溶媒とし、濃度0.5g/dl、温度25℃で測定した)が1.30、熔融

粘度が1850ポイズのポリエチレンテレフタレートチップをエクストルーダー型熔融紡糸機に供給し、直径0.15mmの紡糸孔を96個有する3重円配列の紡糸口金から紡糸温度290℃で紡出し、口金面より5cm下方に配した長さ20cmの環状冷却装置より風温15℃、風速48m/分の冷却風を糸条に吹き付け、冷却した。そして、糸条を口金面より75cm下方で、かつ筒状加熱装置より15cm上方に設けた、表1に示す内径のセラミック製糸条固定ガイドを通過させ、表1に示す有効加熱長で、内壁温度が200℃の筒状加熱装置を通過させて熱処理した。続いて、表1に示す集束位置(口金面から油剤付与装置までの長さ)に設けた油剤付与装置(オイリングローラ)により油剤を付与すると同時に糸条を集束した後、表1に示す表面速度の第1ローラ、第2ローラを介して、捲取装置で巻き取り、50d/96fのポリエステル繊維を得た。

【0028】比較例7

糸条固定ガイドを設置しなかった以外は、実施例1と同様に行った。

【0029】比較例8

糸条固定ガイドを口金面より85cm下方で、かつ筒状加熱装置より5cm上方に設け、有効加熱長25cmの筒状加熱装置を用いた以外は、実施例1と同様に行った。

【0030】比較例9

相対粘度が1.40、熔融粘度が2600ポイズのポリエチレンテレフタレートチップを使用した以外は、実施例1と同様に行った。

【0031】実施例1～5、比較例1～9で得られた繊維の強度、伸度、初期ヤング率及び糸斑を測定した結果を表1に示す。

【0032】

【表1】

		製 造 条 件								繊 維			
		糸条固定ガイド		筒状加熱装置		集束位置 cm	第1ローラ速度 m/分	第2ローラ速度 m/分	捲取速度 m/分	強度 g/d	伸度 %	ヤング率 g/d	糸斑 U%
		位置+1 cm	内径 mm	位置 cm	長さ cm+2								
実施例	1	75 (15)	10	90	50	175	4020	4030	4000	4.3	41	89	0.4
	2	75 (15)	10	90	35	160	4020	4030	4000	4.2	43	87	0.3
	3	75 (15)	10	90	70	195	4020	4030	4000	4.4	38	92	0.6
	4	75 (15)	10	90	50	175	3500	3530	3500	4.1	44	85	0.6
	5	75 (15)	10	90	70	195	4320	4330	4300	4.5	36	94	0.5
比較例	1	75 (15)	30	90	50	175	4020	4030	4000	4.0	42	87	1.6
	2	75 (15)	3	90	50	170	4020	4030	4000	3.7	55	79	0.8
	3	75 (15)	10	90	25	175	4020	4030	4000	3.5	59	75	0.9
	4	75 (15)	10	90	100	250	4020	4030	4000	4.6	34	96	3.1
	5	75 (15)	10	90	50	175	2515	2525	2500	3.2	69	64	2.1
	6	75 (15)	10	90	70	195	5025	5035	5000	—	—	—	—
	7	—	—	90	50	175	4020	4030	4000	3.9	44	85	2.3
	8	85 ( 5)	10	90	25	175	4020	4030	4000	4.1	42	88	1.4
	9	75 (15)	10	90	50	175	4020	4030	4000	4.4	40	90	3.9

\* 1 : □金面から糸条固定ガイドまでの長さを示し、( )内は糸条固定ガイドから筒状加熱装置までの長さを示す。

\* 2 : 有効加熱長を示す。

【0033】表1より明らかなように、実施例1～5で得られた繊維は、いずれも糸斑が小さく均整度に優れ、強度、伸度等の物性も実用的なレベルのものであった。一方、比較例1では、糸条固定ガイドの内径が大きく、比較例7は、糸条固定ガイドを使用しなかったため、また、比較例8は、糸条固定ガイドが筒状加熱装置に近すぎたため、いずれも、随伴気流を抑制できず、加熱装置内での糸条の走行を安定化させることができず、得られた繊維は糸斑が大きかった。比較例2は、糸条固定ガイドの内径が小さかったため、糸条が筒状加熱装置内で受ける空気抵抗が小さくなり、十分な延伸効果が得られなかった。比較例3は、筒状加熱装置が短かったため、熱処理効果が不十分であり、得られた繊維は強伸度等の物性に劣るものであった。比較例4は、筒状加熱装置が長かったため、口金面から集束位置までの距離も長くなり、糸揺れが大きくなり、得られた繊維は糸斑が大きかった。比較例5は、引取速度が低かったため、筒状加熱装置で十分な延伸効果が得られず、強度が低い繊維となり、比較例6は、引取速度が高すぎたため、糸切れが発生し、採取できなかった。比較例9は、熔融粘度が高す

ざるポリエチレンテレフタレートを用いたため、糸斑の大きい繊維となった。

#### 【0034】

【発明の効果】本発明によれば、筒状加熱装置を用いた加熱延伸法により、糸斑が少なく、均整度が良好な単糸繊維が小さいポリエステル繊維を、簡易な紡糸延伸装置で安定して製造することが可能となる。

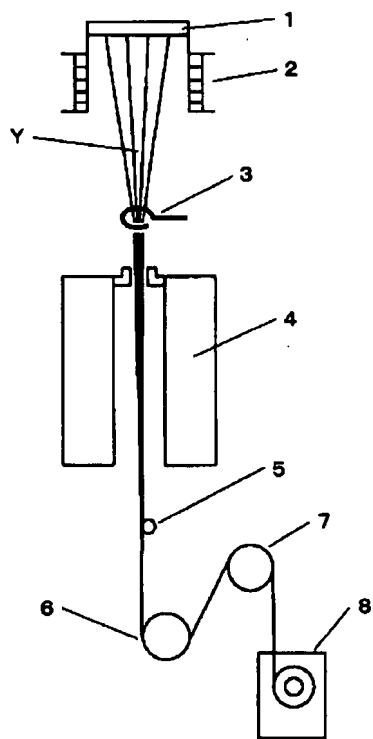
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の製造法の一実施態様を示す概略工程図である。

#### 【符号の説明】

- Y 糸条
- 1 紡糸口金
- 2 冷却風吹付装置
- 3 糸条固定ガイド
- 4 筒状加熱装置
- 5 油剤付与装置
- 6 第1ローラ（引取ローラ）
- 7 第2ローラ
- 8 捲取装置

【図1】



# PROCESS FOR PRODUCING POLYETHYLENE-AROMATIC DICARBOXYLATE ESTER RESIN AND RESIN PRODUCT

Publication number: WO03027166

Publication date: 2003-04-03

Inventor: MINOBE NOBUO (JP); TSUKAMOTO RYOJI (JP),  
YAMAMOTO TOMOYOSHI (JP); KISHINO TOMOYUKI  
(JP), ISHIHARA KENICHI (JP)

Applicant: TEIJIN LTD (JP), MINOBE NOBUO (JP); TSUKAMOTO  
RYOJI (JP), YAMAMOTO TOMOYOSHI (JP); KISHINO  
TOMOYUKI (JP), ISHIHARA KENICHI (JP)

Classification:






- International: C08G63/85; C08G63/87; D01F6/82; C08G63/183,  
C08G63/00; D01F6/62; (IPC1-7) C08G63/87, C08J5/00,  
D01F6/62

- European: C08G63/85, C08G63/87, D01F6/62

Application number: WO2002JP09582 20020918

Priority number(s): JP20010286766 20010920; JP20010312387 20011010,  
JP20010313756 20011011, JP20010362327 20011128;  
JP20020153571 20020528, JP20020205375 20020715;  
JP20020210859 20020719, JP20020231164 20020808

Also published as:

 EP1437373 (A1)  
 US7189797 (B2)  
 US2004254331 (A1)  
 MXPA04001857 (A)  
 CA2459580 (A1)

[more >>](#)

Cited documents:

 JP2000319370

[Report a data error here](#)

## Abstract of WO03027166

Either an unreacted mixture of a specific phosphorus compound and a titanium compound ingredient comprising one or more of a titanium alkoxide and a product of the reaction of a titanium alkoxide with an aromatic polycarboxylic acid or anhydride thereof or a product obtained by reacting the unreacted mixture is regulated with respect to titanium element content and phosphorus element content and is then used as a catalyst to condensation-polymerize a diester of an aromatic dicarboxylic acid with ethylene glycol to thereby produce a polyethylene-aromatic dicarboxylate ester resin which is useful for obtaining fibers, films, and bottle-form moldings

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003年4月3日 (03.04.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/027166 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08G 63/87, C08J 5/00, D01F 6/62 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 帝人株式会社 (TEIJIN LIMITED) [JP/JP]; 〒541-0054 大阪府大阪市中央区南本町 1 丁目 6 番 7 号 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/09582
- (22) 国際出願日: 2002年9月18日 (18.09.2002) (72) 発明者; および
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 見延 信夫 (MINOBE, Nobuo) [JP/JP]; 〒791-8041 愛媛県松山市北吉田町 7 7 番地 帝人株式会社 松山事業所内 Ehime (JP). 塚本 亮二 (TSUKAMOTO, Ryoji) [JP/JP]; 〒791-8041 愛媛県松山市北吉田町 7 7 番地 帝人株式会社 松山事業所内 Ehime (JP). 山本 智義 (YAMAMOTO, Tomoyoshi) [JP/JP]; 〒791-8041 愛媛県松山市北吉田町 7 7 番地 帝人株式会社 松山事業所内 Ehime (JP). 岸野 友行 (KISHINO, Tomoyuki) [JP/JP]; 〒791-8041 愛媛県松山市北吉田町 7 7 番地 帝人株式会社 松山事業所内 Ehime (JP). 石原 健一 (ISHIHARA, Kenichi) [JP/JP]; 〒791-8041 愛媛県松山市北吉田町 7 7 番地 帝人株式会社 松山事業所内 Ehime (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
- |               |                          |    |  |
|---------------|--------------------------|----|--|
| 特願2001-286766 | 2001年9月20日 (20.09.2001)  | JP | (74) 代理人: 石田 敬, 外 (ISHIDA, Takashi et al.); 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門3 7 森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP). |
| 特願2001-312387 | 2001年10月10日 (10.10.2001) | JP |  |
| 特願2001-313756 | 2001年10月11日 (11.10.2001) | JP |  |
| 特願2001-362327 | 2001年11月28日 (28.11.2001) | JP |  |
| 特願2002-153571 | 2002年5月28日 (28.05.2002)  | JP |  |
| 特願2002-205375 | 2002年7月15日 (15.07.2002)  | JP |  |
| 特願2002-210859 | 2002年7月19日 (19.07.2002)  | JP |  |
| 特願2002-231164 | 2002年8月8日 (08.08.2002)   | JP |  |

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING POLY(ETHYLENE-AROMATIC DICARBOXYLATE ESTER) RESIN AND RESIN PRODUCT

(54) 発明の名称: ポリ (エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル) 樹脂の製造方法、及び樹脂製品

(57) Abstract: Either an unreacted mixture of a specific phosphorus compound and a titanium compound ingredient comprising one or more of a titanium alkoxide and a product of the reaction of a titanium alkoxide with an aromatic polycarboxylic acid or anhydride thereof or a product obtained by reacting the unreacted mixture is regulated with respect to titanium element content and phosphorus element content and is then used as a catalyst to condensation-polymerize a diester of an aromatic dicarboxylic acid with ethylene glycol to thereby produce a poly(ethylene-aromatic dicarboxylate ester) resin which is useful for obtaining fibers, films, and bottle-form moldings.

(57) 要約:

チタンアルコキシド、及びチタンアルコキシドと芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物の1種以上を含むチタン化合物成分と特定のリン化合物との未反応混合物又は反応生成物をチタン元素及びリン元素の含有量を調整して触媒として用い、芳香族ジカルボン酸とエチレングリコールとのジエステルを重縮合して繊維、フィルム、ボトル状成形体に有用なポリ (エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル) 樹脂を製造する。

WO 03/027166 A1



(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NI, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。



## 明 細 書

ポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法、及び樹脂製品

### 技術分野

本発明は、チタン化合物及びりん化合物から得られる重縮合触媒を用いて、ポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂を製造する方法、並びにこの方法により得られる樹脂及びその製品に関するものである。更に詳しく述べるならば、本発明は、チタン化合物及びりん化合物から得られる重縮合触媒を用い、優れた透明性と、色調と、熔融安定性とを有するポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂を、その製造工程において重縮合触媒に起因する異物を形成することがなく（又は少なく）、製造する方法、並びにそれにより得られる樹脂及びその成形製品、例えば、繊維、フィルム及びボトル状成形体などに関するものである。

### 背景技術

ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート及びポリテトラメチレンテレフタレートなどのポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂、（以下、これをポリエステル樹脂と記す）は、優れた力学特性、耐熱性、耐候性、耐電気絶縁性および耐薬品性を有しており、この特性を利用してフィルム、繊維またはボトル状成形物などの成形品の成形材料として広く使用されている。

例えばポリエチレンテレフタレートの製造方法として、通常テレフタル酸とエチレングリコールとを直接エステル化反応させるか、

テレフタル酸ジメチルのようなテレフタル酸の低級アルキルエステルとエチレングリコールとをエステル交換反応させるか、又はテレフタル酸とエチレンオキサイドとを反応させて、テレフタル酸のエチレングリコールエステル及び／又はその低重合体を生成させ、次いでこの反応生成物を減圧下に加熱して所定の重合度になるまで重縮合反応させる方法が知られている。

一般にポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂の製造において、重縮合反応を円滑に進行させるために重縮合触媒が用いられている。前記重縮合反応の速度及び得られる重合体の品質は、重縮合触媒の種類により大きく影響される。この重縮合触媒としては種々の金属化合物が知られており、中でも例えば三酸化アンチモンのようなアンチモン (Sb) 化合物が、安価でかつ高い重合活性を有し、しかも得られる重合体の色調が比較的良好であるため、広く使用されている。しかし、Sb化合物を前記重縮合触媒として用いると、その一部が、重縮合反応中に還元されて金属Sb、又はその他の異物を生成し、その結果、得られるポリマーの色を黒ずませ、及び／又は製造工程を不安定化させ、その結果得られた樹脂から製造される成形品の品質を悪化させるという問題がある。

特に、Sb化合物を、ポリエステル用重縮合触媒として用い、得られたポリエステル樹脂を、長時間にわたって連続的に熔融紡糸すると、口金孔周辺に異物（以下、単に口金異物と称することがある。）が付着堆積し、熔融ポリマー流れに曲がり現象（ベンディング）が発生し、これが原因となって紡糸、延伸工程において、得られる繊維糸条に毛羽及び／又は断糸などを発生するという問題を生ずることがある。

アンチモン化合物以外の重縮合触媒としては、ゲルマニウム化合物、テトラ- $n$ -ブトキシチタンのようなチタン化合物が提案され

ている。ゲルマニウム化合物は、かなり高価であるため、ポリエステル<sup>（１）</sup>の製造コストが高くなるという問題がある。一方チタン化合物を重縮合触媒として使用した場合、得られるポリエステル樹脂の熔融紡糸<sup>（２）</sup>のときは、紡糸口金の周囲に異物が生成堆積するという現象は抑制される。しかし、この場合、得られたポリエステル樹脂自身が黄色く着色され、及び／又は、得られるポリエステル樹脂の熔融熱安定性が低いというチタン化合物特有の問題が知られている。

上記重縮合触媒に起因するポリエステルの着色問題を解決するために、コバルト化合物をポリエステルに添加して黄味着色を抑制することが一般的に行われている。確かにコバルト化合物を添加することによってポリエステルの色調（カラーb値）を改善することができるが、しかしコバルト化合物を添加することによってポリエステルの熔融熱安定性がさらに低下し、ポリマーの分解を促進するという問題が知られている。

また、ポリエステルの重縮合触媒に用いられる他のチタン化合物として、特公昭48-2229号公報には水酸化チタンが開示され、また特公昭47-26597号公報には $\alpha$ -チタン酸を、ポリエステル製造用触媒として使用することが開示されている。しかしながら、前者の方法では水酸化チタンの粉末化が容易でなく、一方、後者の方法では $\alpha$ -チタン酸が変質し易いため、その保存、取り扱いが容易でなく、したがっていずれも工業的に採用するには適当ではなく、さらに、良好な色調（カラーb値）のポリマーを得ることも困難である。

さらに、特公昭59-46258号公報には、ポリエステル製造用重縮合触媒として、チタン化合物とトリメリット酸とを反応させて得られた生成物を用いることが開示されており、特開昭58-38722号公報にはチタン化合物と亜リン酸エステルとを反応させて得られた生成物

を、ポリエステル製造用触媒として使用することが開示されている。これらの重縮合触媒を使用することにより、ポリエステルの熔融熱安定性はある程度向上するが、しかし得られるポリマーの色調（カラー b 値）が十分なものではなく、ポリエステルの色調（カラー b 値）の一層の改善が望まれている。また口金異物の発生を抑制するには、触媒としてアンチモンを使用しないことが有効な手段であるが、アンチモンを使用しない方法では、得られるポリエステル樹脂及びポリエステル樹脂製品、特にポリエステル繊維の色調が不満足になるため、従来はアンチモンを含有しない触媒の実用は困難であった。

さらに、ポリエステル樹脂を、使用済みポリエステル製品、（繊維、フィルム及びボトルなど）を回収し、洗浄、粉碎、解重合して得られる芳香族ジカルボキシレートエステルを原料として再生する方法が知られているが、この場合、透明性及び色調の良好な再生ポリエステルを製造する方法の開発も望まれている。

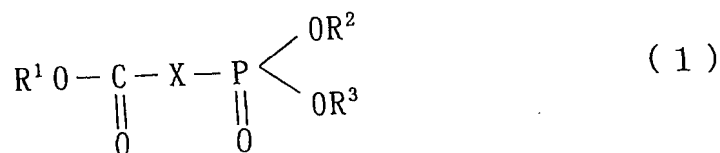
#### 発明の開示

本発明の目的は、不純物の含有量が少なく、透明性に優れ、高い熔融熱安定性を有し、しかも色調の良好なポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートジエステル）樹脂を、効率よく製造する方法、それにより得られるポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂、及びこの樹脂を用いて得られる各種成形製品を提供することにある。

本発明のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法は、芳香族ジカルボン酸とエチレングリコールとのジエステルを、

（１）チタンアルコキシド、及びチタンアルコキシドと芳香族多価

カルボン酸又はその無水物との反応生成物からなる群から選ばれた少なくとも1種を含むチタン化合物成分と、(2a) 下記一般式(1) :



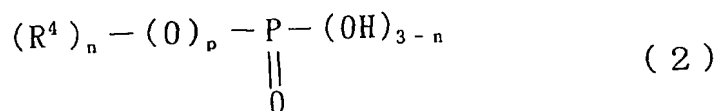
[但し、上記一般式(1)において $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ はそれぞれ互に独立に、1～4個の炭素原子を含むアルキル基を表し、Xは $\text{CH}_2$ -基又は下記式(1a)の基:



を表す]

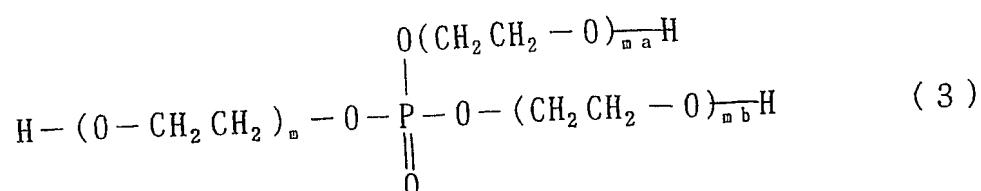
により表される少なくとも1種の化合物を含むリン化合物成分との未反応混合物及び反応生成物、並びに

前記チタン化合物成分(1)と、(2b) 下記一般式(2)及び(3) :



[但し、上記式(2)において、 $\text{R}^4$ は2～18個の炭素原子を有するアルキル基又は6～20個の炭素原子を有するアリール基を表し、 $n$ は1又は2の整数を表し、 $n$ が1のときは $p$ は0又は1の整数を表し、 $n$ が2のときには $p$ は0を表す]

及び



〔但し、上記式（３）において、 $m$ 、 $ma$ 及び $mb$ は、それぞれ互に独立に、１又は２の整数を表す〕

により表される少なくとも１種のリン化合物を含むリン化合物成分との未反応混合物、

から選ばれた少なくとも１種を含み、かつ下記式（ $a$ ）、（ $b$ ）、（ $c$ ）の要件：

$$2 \leq M_{Ti} \leq 15 \quad (a)$$

$$1 \leq (M_p / M_{Ti}) \leq 15 \quad (b)$$

$$10 \leq (M_{Ti} + M_p) \leq 100 \quad (c)$$

〔但し、上記式（ $a$ ）、（ $b$ ）、（ $c$ ）において、 $M_{Ti}$ は、前記触媒系に含まれるチタン元素のミリモル量値の、前記ポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）中のエチレン芳香族ジカルボキシレートエステル繰り返し単位の総モル量値に対する比を表し、 $M_p$ は触媒系に含まれるリン元素のミリモル量値の、前記ポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）中のエチレン芳香族ジカルボキシレートエステル繰り返し単位の総モル量値に対する比を表す〕

を満たす触媒系の存在下に重縮合して、ポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）を製造することを特徴とするものである。

本発明のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法において、前記芳香族ジカルボン酸とエチレングリコールとのジエステルを、芳香族ジカルボン酸とエチレングリコールとのジエステル化反応により製造することをさらに含んでいてもよ

い。

本発明のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法において、前記芳香族ジカルボン酸とエチレングリコールとのジエステルを、芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと、エチレングリコールとのエステル交換反応により製造することをさらに含んでもよい。

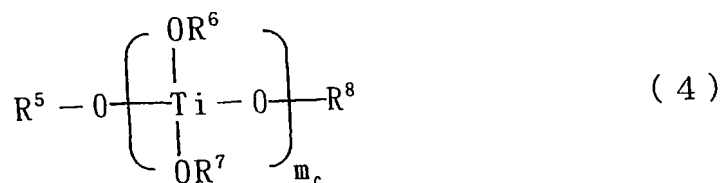
本発明のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法において、前記芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルとエチレングリコールとのエステル交換反応を、前記触媒系のうちの少なくとも未反応又は反応したチタン化合物成分（１）の存在下に行い、

このエステル交換反応により得られた、芳香族ジカルボン酸とエチレングリコールとのジエステルを含有する反応混合物を、それに含まれる前記少なくとも未反応の、又は反応したチタン化合物成分（１）とともに、前記未反応の、又は反応したリン化合物成分（２ a）或は未反応のリン化合物成分（２ b）を含む触媒系の存在下に重縮合してもよい。

本発明のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法において、前記芳香族ジカルボン酸が、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、５－スルホイソフタル酸金属塩、及び５－スルホイソフタル酸オニウム塩から選ばれることが好ましい。

本発明のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法において、前記芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルが、ジメチルテレフタレート、ジメチルイソフタレート、ジメチルナフタレート、ジエチルテレフタレート、ジエチルイソフタレート、及びジエチルナフタレートから選ばれることが好ましい。

本発明のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法において、前記チタン化合物成分（１）用チタンアルコキシドが、下記一般式（４）：



〔但し、上記式（３）において、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  及び  $R^8$  は、それぞれ、互に独立に 2～10 個の炭素原子を有するアルキル基を表し、 $m_c$  は 1～4 の整数を表す〕

により表されるチタン化合物から選ばれることが好ましい。

本発明のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法において、前記チタン化合物成分（１）用芳香族多価カルボン酸が、下記一般式（５）：



〔但し、上記式（５）中  $n_a$  は、2～4 の整数を表す〕

の化合物から選ばれることが好ましい。

本発明のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法において、前記エステル交換反応が、0.05～0.20MPa の加圧下に行われることが好ましい。

本発明のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法において、前記エステル交換反応に供される芳香族カルボン酸のジアルキルエステルがその全モル量の 80 モル％以上のジメチルテレフタレートを含むことが好ましい。

本発明のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法において、前記エステル交換反応に供される芳香族カ



ルボン酸ジアルキルエステル全量の70モル%以上が、ポリアルキレンテレフタレートを経重合成して回収されたテレフタル酸ジアルキルであってもよい。

本発明のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法において、前記回収テレフタル酸ジアルキルの2-ヒドロキシテレフタル酸の含有率が、2 ppm 以下にコントロールされることが好ましい。

本発明のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法において、前記触媒系が、前記チタン化合物成分（1）と、リン化合物成分（2 a）又は（2 b）との未反応混合物からなり、

前記チタン化合物成分（1）の全量が、前記エステル交換反応の開始前又は開始の際に当該反応系中に添加され、

前記リン化合物成分（2 a）又は（2 b）の全量が、前記エステル交換反応により得られた反応系中に、その前記重縮合反応開始前又は開始時に添加されてもよい。

本発明のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法において、前記触媒系が前記チタン化合物成分（1）とリン化合物成分（2 a）との反応生成物からなり、その全量が前記エステル交換反応の開始前又は開始のときに当該反応系中に添加され、

前記エステル交換反応の完了の後、その反応混合物が前記重縮合反応に供されていてもよい。

本発明のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法において、前記エステル交換反応において、前記チタン化合物成分（1）の1部分、又は前記チタン化合物成分（1）とリン化合物成分（2 a）との反応生成物の1部分、又は前記リン化

合物成分（2 a）の1部分が、当該反応系中に、反応前に添加され、残部が前記エステル化反応又はエステル交換反応の反応途中及び反応完了後、並びに前記重縮合反応の反応前及び反応途中の少なくとも1段階において当該反応系中に添加されてもよい。

本発明のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法において、前記ジエステル化反応において、前記ジエステル化反応系中に、前記リン化合物成分（2 a）の全量が、その反応前に添加され、或は、前記リン化合物成分（2 a）の一部が、前記ジエステル化反応の反応前に添加され、その残りの部分が前記ジエステル化反応の反応途中、及び反応の後、並びに、前記重縮合反応の反応前、及び反応途中の少なくとも1段階において、当該反応系中に添加されてもよい。

本発明のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂は、前記本発明に係るポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法により製造されたものである。

本発明のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂は、ヒンダートフェノール系酸化防止剤を、1重量%以下の含有量で更に含んでいることが好ましい。

本発明のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂に含まれるアンチモン元素及びゲルマニウム元素の含有量がそれぞれ5/1000モル%以下にコントロールされることが好ましい。

本発明のポリエステル樹脂は、前記本発明のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂を含むものである。

本発明のポリエステル繊維において、前記ポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂が、ポリエチレンテレフタレートの主成分として含むものであることが好ましい。

本発明のポリエステルフィルムは、前記本発明のポリ（エチレン

芳香族ジカルボキシレートエステル) 樹脂を含むものである。

本発明のポリエステルフィルムにおいて、前記のポリ(エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル) 樹脂がポリエチレンテレフタレートの主成分として含むことが好ましい。

本発明のボトル状ポリエステル成形体は、前記本発明のポリ(エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル) 樹脂を含むものである。

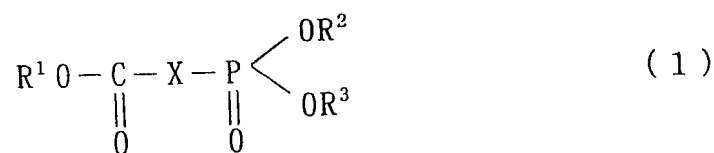
本発明のボトル状ポリエステル成形体において、前記のポリ(エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル) 樹脂が、ポリエチレンテレフタレートの主成分として含むことが好ましい。

#### 発明を実施するための最良の形態

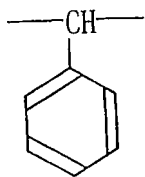
本発明方法において、芳香族ジカルボン酸とエチレングリコールとのジエステルを、触媒系の存在下に重縮合して、ポリ(エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル)が製造される。

本発明方法に用いられる触媒系は、

(1) チタンアルコキシド、及びチタンアルコキシドと芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物からなる群から選ばれた少なくとも1種を含むチタン化合物成分と、(2 a) 下記一般式(1) :



[但し、上記一般式(1)において $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ はそれぞれ互に独立に、1～4個の炭素原子を含むアルキル基を表し、Xは $-\text{CH}_2-$ 基又は下記式(1 a)の基:

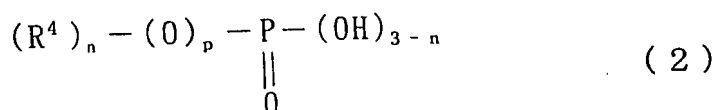


(1 a)

を表す]

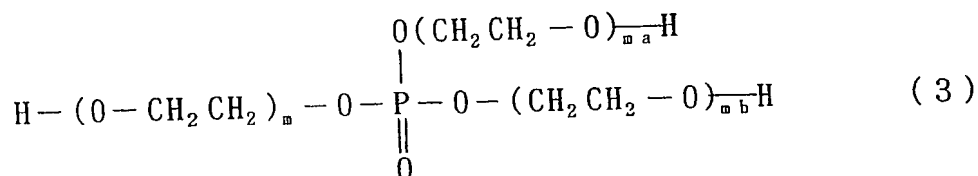
により表される少なくとも1種の化合物を含むリン化合物成分との未反応混合物及び反応生成物、並びに

前記チタン化合物成分(1)と、(2b)下記一般式(2)及び(3) :



[但し、上記式(2)において、 $R^4$  は2~18個の炭素原子を有するアルキル基又は6~20個の炭素原子を有するアリール基を表し、 $n$  は1又は2の整数を表し、 $n$  が1のときは  $p$  は0又は1の整数を表し、 $n$  が2のときには  $p$  は0を表す]

及び



[但し、上記式(3)において、 $m$ 、 $ma$ 及び $mb$ は、それぞれ互に独立に、1又は2の整数を表す]

により表される少なくとも1種のリン化合物を含むリン化合物成分との未反応混合物、

から選ばれた少なくとも1種を含むものである。

本発明方法に用いられる触媒系に含まれるチタン元素及びリン元素の含有量は、下記式(a)、(b)、及び(c)の要件が満されるように調整される。

$$2 \leq M_{Ti} \leq 15 \quad (a)$$

$$1 \leq (M_p / M_{Ti}) \leq 15 \quad (b)$$

$$10 \leq (M_{Ti} / M_p) \leq 100 \quad (c)$$

但し、上記式 (a), (b), (c) において、 $M_{Ti}$  は、前記触媒系に含まれるチタン元素のミリモル量値の、前記ポリ (エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル) 中のエチレン芳香族ジカルボキシレートエステル繰り返し単位の総モル量値に対する比を表し、 $M_p$  は触媒系に含まれるリン元素のミリモル量の、前記ポリ (エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル) 中のエチレン芳香族ジカルボキシレートエステル繰り返し単位の総モル量値に対する比を表す。

上記式 (a) において、 $M_{Ti}$  は、本発明方法のエステル交換反応及び重縮合反応に用いられたチタニウム化合物成分の全量に対応する値である。 $M_{Ti}$  の値は 2 以上 15 以下であることが好ましく、3 以上 10 以下であることがより好ましく、3 以上 6 以下であることが好ましい。 $M_{Ti}$  の値が 2 未満であると、目的ポリエステル樹脂の生産収量が不十分になることがあり、また、得られるポリエステルの分子量が所望値に及ばないことがある。また  $M_{Ti}$  値が 15 をこえると、得られるポリエステル樹脂の熱安定性が不十分になり、このポリエステル樹脂を高温における成形加工、例えば溶融紡糸、溶融フィルム成形又は溶融ボトル成形などに供すると、分子量が著しく低下し、所望の機械的特性を有する成形加工製品が得られないことがある。

上記式 (b) において、 $M_{Ti}$  の値は前記記載の通りであり、 $M_p$  の値は、本発明方法におけるエステル交換反応及び重縮合反応に用いられたリン化合物成分 (2 a) 又は (2 b) の全量に対応する値であり、この比  $M_p / M_{Ti}$  は 1 以上 15 以下であることが好ましく、2 以上 15 以下であることが好ましく、4 以上 10 以下であることがよ

り好ましい。比  $M_p / M_{Ti}$  が 1 未満の場合、得られるポリエステル樹脂の色調が黄味になることがあり、またそれが 15 をこえると、得られる触媒系のポリエステルを得るための重縮合活性が不十分になり、所望の分子量を有するポリエステルを得ることが困難になることがある。すなわち、 $M_p / M_{Ti}$  が 1 ~ 15 の範囲内にあると、得られる触媒系の芳香族ジカルボン酸とエチレングリコールとのジエステルに対する重縮合活性が十分に高くなり、所望の分子量を有し、しかも色調の良好なポリエステル樹脂を得ることができる。

さらに、上記式 (c) において、 $M_{Ti}$  と  $M_p$  との和 ( $M_{Ti} + M_p$ ) は、10 以上 100 以下であることが好ましく、20 以上 70 以下であることがより好ましい。 $(M_{Ti} + M_p)$  が 10 未満であると、得られるポリエステル樹脂の品質の均一性及び成形加工性が不十分になり、例えば、得られたポリエステル樹脂を、静電印加法によるフィルム形成加工に供したとき、その生産収率が不十分になり、また、得られるフィルムの厚さが不均一になり、それによって、得られるフィルムの成形加工性が不十分になりかつ耐衝撃性が不十分になることがある。また、 $(M_{Ti} + M_p)$  の値が 100 をこえると、得られた触媒系に起因して、得られたポリエステル樹脂中に異物が発生し、その透明性を不十分なものにする。

本発明方法に用いられる芳香族ジカルボン酸は、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、5-スルホイソフタル酸金属塩、及び 5-スルホイソフタル酸オニウム塩から選ばれることが好ましい。

本発明方法は、前記芳香族ジカルボン酸とエチレングリコールとのジエステルを、芳香族ジカルボン酸とエチレングリコールとのジエステル化反応により製造する工程をさらに含んでもよい。

このジエステル化反応は、芳香族ジカルボン酸と、エチレングリ

コールとを、無触媒において、或は触媒（例えばアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩）の存在において、例えば0.05～0.20MPa の加圧下において、また、例えば、230～280℃の温度における反応条件下に行うことができる。

本発明方法の別の態様において、前記芳香族ジカルボン酸とエチレングリコールとのジエステルを、芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと、エチレングリコールとのエステル交換反応により製造する工程がさらに含まれていてもよい。

このエステル交換反応において、芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルとエチレングリコールとを、160～260℃の温度、0.05～0.20MPa の加圧下において、触媒の存在下にエステル交換させる。

エステル交換反応時の圧力が、0.05MPa 未満であると、チタン化合物成分（1）の触媒作用による反応の促進が不十分になることがあり、またそれが0.20MPa を超えると、副生成物としてジエチレングリコールが大量に発生することがあり、それによって、得られるポリマーの熱安定性などの特性が不満足なものになることがある。

本発明方法において、芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルを用いる場合、そのアルキル基は1～5個の炭素原子を有するものであることが好ましく、さらに好ましくはメチル基、エチル基、又はイソプロピル基などが用いられる。本発明方法に用いられる好ましい芳香族ジカルボン酸ジアルキルエステルは、ジメチルテレフタレート、ジメチルイソフタレート、ジメチルナフタレート、ジエチルテレフタレート、ジエチルイソフタレート、及びジエチルナフタレートから選ばれることが好ましい。

本発明方法において、前記エステル交換反応に供される芳香族カルボン酸のジアルキルエステルが、その全モル量の80モル%以上の

ジメチルテレフタレートを含んでいてもよい。

また前記エステル交換反応に供される芳香族カルボン酸ジアルキルエステル全量の70モル%以上が、ポリアルキレンテレフタレート  
を解重合して回収されたテレフタル酸ジアルキルであつてもよい。

但し、この場合前記回収テレフタル酸ジアルキルの2-ヒドロキシテレフタル酸の含有率は、2 ppm 以下にコントロールされることが好ましい。

本発明方法において、芳香族ジカルボン酸とエチレングリコールとジエステルを、芳香族ジアルキルエステルとエチレングリコールとのエステル交換反応により製造する場合、このエステル交換反応は、触媒の存在下に行われるが、このエステル交換反応用触媒として本発明方法に用いられる重縮合用触媒系の全部又は一部分を利用することができる。

すなわち、本発明方法において、前記芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルとエチレングリコールとのエステル交換反応を、前記触媒系のうちの少なくともリン化合物成分(2a)又は(2b)と未反応の又はリン化合物成分(2a)と反応したチタン化合物成分(1)の存在下に行い、

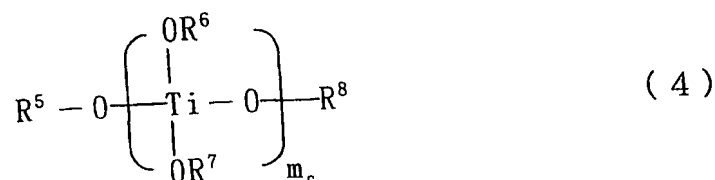
このエステル交換反応により得られた、芳香族ジカルボン酸とエチレングリコールとのジエステルを含有する反応混合物を、それに含まれる前記少なくとも未反応の、又は反応したチタン化合物成分(1)とともに、前記未反応の、又は反応したリン化合物成分(2a)或は未反応のリン化合物成分(2b)を含む触媒系の存在下に重縮合して、ポリ(エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル)樹脂を製造する。

本発明方法において、触媒系を構成するチタン化合物成分(1)は、チタンアルコキサイド、及び、チタンアルコキサイドと芳香族



多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物からなる群から選ばれた少なくとも1種を含むものである。

本発明において、触媒系を構成するチタン化合物成分(1)に用いられるチタンアルコキシドは、下記一般式(4)：



〔但し、上記式(3)において、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 及び $R^8$ は、それぞれ、互に独立に、2～10個の炭素原子を有するアルキル基及びフェニル基から選ばれた1員を表し、 $m_c$ は1～4の整数を表す〕  
 により表されるチタン化合物から選ばれることが好ましい。このようなチタンアルコキシドとしては、テトライソプロポキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラフェノキシチタン、オクタアルキルトリチタネート、及びヘキサアルキルジチタネートなどが好ましく用いられる。

また、本発明方法において、触媒系を構成するチタン化合物成分(1)に用いられる芳香族多価カルボン酸は、下記一般式(5)：



〔但し、上記式(5)中 $n_a$ は、2～4の整数を表す〕  
 の化合物から選ばれることが好ましい。

このような芳香族多価カルボン酸又はその無水物としては、フタル酸、トリメリット酸、ヘミメリット酸、ピロメリット酸及びこれらの無水物から選ばれることがより好ましい。

前記チタンアルコキシドと、芳香族多価カルボン酸(又はその無

水物) とを反応させるには、前記芳香族多価カルボン酸又はその無水物を溶媒に混合してその一部または全部を溶媒中に溶解し、この混合液にチタンアルコキシドを滴下し、0℃～200℃の温度で30分以上、好ましくは30～150℃の温度で40～90分間加熱することによって行われる。この際の反応圧力については特に制限はなく、常圧で充分である。なお、前記溶媒としては、芳香族多価カルボン酸又はその無水物の一部または全部を溶解し得るものから適宜に選択することができるが、好ましくは、エタノール、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ベンゼン及びキシレン等から選ばれる。

チタンアルコキシドと芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応モル比には限定はない。しかし、チタンアルコキシドの割合が高すぎると、得られるポリエステルの色調が悪化したり、軟化点が低下したりすることがあり、逆にチタンアルコキシドの割合が低すぎると重縮合反応が進みにくくなることがある。このため、チタンアルコキシドと芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応モル比は、2/1～2/5の範囲内にコントロールされることが好ましい。この反応によって得られる反応生成物を、そのまま前述のりん化合物(2a)との反応に供してもよく、或はこれを、アセトン、メチルアルコール及び/又は酢酸エチルなどからなる溶剤を用いて再結晶して精製した後、これをりん化合物成分(2a)と反応させてもよい。

本発明方法に用いられる触媒系の一態様において、チタン化合物成分(1)はりん化合物成分(2a)との未反応混合物又は反応生成物が用いられる。りん化合物成分(2a)は前記一般式(1)のりん化合物の少なくとも1種を含むものである。

一般式(1)のりん化合物(ホスホネート化合物)としてはカル

ボメトキシメタンホスホン酸、カルボエトキシメタンホスホン酸、カルボプロポキシメタンホスホン酸、カルボブトキシメタンホスホン酸、カルボメトキシホスホノーフエニル酢酸、カルボエトキシホスホノーフエニル酢酸、カルボプロトキシホスホノーフエニル酢酸およびカルボブトキシホスホノーフエニル酢酸の、ジメチルエステル類、ジエチルエステル類、ジプロピルエステル類およびジブチルエステル類から選ばれることが好ましい。

一般式(1)のリン化合物(ホスホネート化合物)は、チタン化合物成分(1)に対して、比較的緩やかに反応し、それによって、重縮合反応中のチタン化合物の触媒活性の持続時間を長くし、その結果、ポリエステル重縮合反応に添加する触媒系の添加量を少量にすることが可能となる。また、一般式(1)のリン化合物を含む触媒系に多量の安定剤を添加しても、得られるポリエステルの熱安定性を低下させることがなく、その色調を不良化することがない。

チタン化合物成分(1)とリン化合物成分(2a)との反応生成物を調製するには、例えば、式(1)の少なくとも1種のりん化合物からなるリン化合物成分(2a)と溶媒とを混合して、りん化合物成分(2a)の一部又は全部を溶媒中に溶解し、この混合液にチタン化合物成分(1)を滴下し、通常反応系を50℃～200℃、好ましくは70～150℃、の温度において1分間～4時間、好ましくは30分間～2時間、加熱することによって行われる。この反応において、反応圧力については格別の制限はなく、加圧下(0.1～0.5MPa)、常圧下、又は減圧下(0.001～0.1MPa)のいずれであってもよいが、通常常圧下において行われている。

また上記触媒調製反応に用いられる式(1)のりん化合物成分(2a)用溶媒は、前記りん化合物成分(2a)の少なくとも一部を溶解し得る限り格別の制限はないが、例えば、エタノール、エチレ

ングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ベンゼン、及びキシレン等から選ばれた少なくとも1種からなる溶媒が好ましく用いられる。特に、最終的に得ようとするポリエステルを構成しているグリコール成分と同一の化合物を溶媒として用いることが好ましい。

この触媒調製反応において、反応系中のチタン化合物成分(1)とりん化合物成分(2a)との配合割合は、得られる触媒に含まれる、チタン化合物成分(1)と、りん化合物成分(2a)との反応生成物において、チタン化合物成分(1)のチタン原子換算モル量( $m_{Ti}$ )の、りん化合物成分(2a)のりん原子換算モル量( $m_p$ )に対する反応モル $m_{Ti}/m_p$ が1:1~1:3、好ましくは1:1~1:2の範囲になるように設定される。

チタン化合物成分(1)と、りん化合物成分(2a)との反応生成物は、それを反応系から、遠心沈降処理又は濾過などの手段により分離された後、これを精製することなく、ポリエステル製造用触媒として用いてもよく、或は、この分離された反応生成物を、再結晶剤、例えばアセトン、メチルアルコール及び/又は水などにより再結晶して精製し、それによって得られた精製物を触媒として用いてもよい。また、前記反応生成物を、その反応系から分離することなく、反応生成物含有反応混合物をそのまま触媒含有混合物として用いてもよい。

本発明方法に用いられる触媒系において、チタン化合物成分(1)と、りん化合物成分(2a)とは、未反応混合物として用いられるもよく、この場合のチタン化合物成分(1)とりん化合物成分(2a)との配合割合は、チタン化合物成分(1)のチタン原子換算モル量( $m_{Ti}$ )のりん化合物成分(2a)のりん原子換算モル量( $m_p$ )に対する比 $m_{Ti}/m_p$ が、1:1~1:15であることが好ま

しく、1 : 2 ~ 1 : 10であることがさらに好ましい。

本発明方法に用いられる触媒系の他の態様において、チタン化合物成分(1)は、前記一般式(2)及び一般式(3)により表されるリン化合物から選ばれた少なくとも1種からなるリン化合物成分(2b)と混合されて用いられる。

前記一般式(2)のリン化合物の具体例として、pが0を表す場合、例えば、フェニルホスホン酸、メチルホスホン酸、エチルホスホン酸、プロピルホスホン酸、イソプロピルホスホン酸、ブチルホスホン酸、トリルホスホン酸、キシリルホスホン酸、ビフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アントリルホスホン酸、2-カルボキシフェニルホスホン酸、3-カルボキシフェニルホスホン酸、4-カルボキシフェニルホスホン酸、2,3-ジカルボキシフェニルホスホン酸、2,4-ジカルボキシフェニルホスホン酸、2,5-ジカルボキシフェニルホスホン酸、2,6-ジカルボキシフェニルホスホン酸、3,4-ジカルボキシフェニルホスホン酸、3,5-ジカルボキシフェニルホスホン酸、2,3,4-トリカルボキシフェニルホスホン酸、2,3,5-トリカルボキシフェニルホスホン酸、2,3,6-トリカルボキシフェニルホスホン酸、2,4,5-トリカルボキシフェニルホスホン酸、2,4,6-トリカルボキシフェニルホスホン酸等を挙げることができるが、中でもモノアールホスホン酸が好ましい。

また一般式(2)のリン化合物の他の具体例として、pが1を表す場合、例えば、モノメチルホスフェート、モノエチルホスフェート、モノトリメチルホスフェート、モノ-n-ブチルホスフェート、モノヘキシルホスフェート、モノヘプチルホスフェート、モノノニルホスフェート、モノデシルホスフェート、モノドデシルホスフェート、モノフェニルホスフェート、モノベンジルホスフェート、

モノ（４－ドデシル）フェニルホスフェート、モノ（４－メチルフェニル）ホスフェート、モノ（４－エチルフェニル）ホスフェート、モノ（４－プロピルフェニル）ホスフェート、モノ（４－ドデシルフェニル）ホスフェート、モノトリルホスフェート、モノキシリルホスフェート、モノビフェニルホスフェート、モノナフチルホスフェート、モノアントリルホスフェート等を挙げる事ができる。

また前記一般式（３）のリン化合物の具体例としてはトリ（ヒドロキシエトキシ）ホスフェート、トリ（ヒドロキシエトキシエトキシ）ホスフェートを挙げる事ができる。

本発明方法に用いられる触媒系において、チタン化合物成分（１）と、リン化合物成分（２ｂ）とを、未反応混合物として用いられる。この場合のチタン化合物成分（１）のチタン原子換算モル量（ $m_{Ti}$ ）のリン化合物成分（２ｂ）のリン原子換算モル量（ $m_p$ ）に対する比  $m_{Ti}/m_p$  は １：１～１：１５であることが好ましく、１：２～１：１０であることがさらに好ましい。

上記一般式（１）、（２）及び（３）のリン化合物を含むリン化合物成分（２ａ）及び（２ｂ）は、芳香族ジカルボン酸ジアルキルエステルとエチレングリコールとのエステル交換反応において、チタン化合物成分（１）と反応生成物として、又は未反応混合物として共存していても、エステル交換反応に悪影響を及ぼすことがなく、芳香族ジカルボン酸のエチレングリコールのジエステルの重縮合反応において、チタン化合物成分（１）とともに強い触媒活性を示す。

本発明のポリエステル製造方法において、芳香族ジカルボン酸のエチレングリコールジエステル、（又はその低重合体（オリゴマー）でもよい）からなる重合出発原料が、前記触媒の存在下に重縮合される。

一般に上記重縮合反応は、230～320℃の温度において、常圧下、又は減圧下、好ましくは0.05Pa～0.2MPa、において、或はこれらの条件を組み合わせ、15～300分間重縮合することが好ましい。

本発明方法において、前記触媒系が、前記チタン化合物成分（1）と、リン化合物成分（2a）又は（2b）との未反応混合物からなる場合、

前記チタン化合物成分（1）の全量が、前記エステル交換反応の開始前又は開始の際に当該反応系中に添加され、

前記リン化合物成分（2a）又は（2b）の全量が、前記エステル交換反応により得られた反応系中に、その前記重縮合反応開始前又は開始時に添加されてもよい。

また前記触媒系が前記チタン化合物成分（1）とリン化合物成分（2a）との反応生成物からなる場合、その全量が前記エステル交換反応の開始前又は開始のときに当該反応系中に添加され、

前記エステル交換反応の完了の後、その反応混合物が前記重縮合反応に供されてもよい。

また本発明方法において、芳香族ジカルボン酸のエチレングリコールジエステルがエステル交換反応により調製される場合、前記エステル交換反応において、前記チタン化合物成分（1）の1部分、又は前記チタン化合物成分（1）とリン化合物成分（2a）との反応生成物の1部分、又は前記リン化合物成分（2a）の1部分が、当該反応系中に、このエステル交換反応の前に添加され、残りの部分が前記エステル交換反応の反応途中及び反応完了後、並びに前記重縮合反応の反応前及び反応途中の少なくとも1段階において当該反応系中に添加されてもよい。

また本発明方法において、芳香族ジカルボン酸のエチレングリコールジエステルが、ジエステル化反応により調製される場合、前記

ジエステル化反応において、前記ジエステル化反応系中に、前記リン化合物成分（2 a）の全量が、その反応前に添加され、或は、前記リン化合物成分（2 a）の1部分が前記ジエステル化反応前に添加され、その残りの部分が、前記ジエステル化反応の反応の途中、及び反応の後、並びに前記重縮合反応の反応前、及び反応途中の少なくとも1段階において、当該反応系中に添加されてもよい。

上記本発明方法により、使用された触媒系に起因する異物の形成がなく、又は少なく、色調の良好なポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂が得られる。

本発明の上記ポリエステル樹脂は、必要により反応安定剤、例えばトリメチルホスフェートをポリエステル製造における任意の段階で加えてもよく、さらに必要により、反応系に酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、蛍光増白剤、艶消剤、整色剤、消泡剤、その他の添加剤の1種以上を配合してもよい。特に、ポリエステル中には、少なくとも1種のヒンダードフェノール化合物を含む酸化防止剤が含まれることが好ましいが、その含有量は、ポリエステルの質量に対して、1質量%以下であることが好ましい。その含有量が1質量%をこえると、酸化防止剤自身の熱劣化により、得られた生成物の品質を悪化させるという不都合を生ずることがある。本発明のポリエステルに用いられる酸化防止剤用ヒンダードフェノール化合物は、ペンタエリスリトールーテトラエキス〔3-（3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、3，9-ビス〔2-〔3-（3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）プロピオニルオキシ〕-1，1-ジメチルエチル〕-2，4，8，10-テトラオキサスピロ〔5，5〕ウンデカン、1，1，3-トリス（2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル）ブタン、1，3，5-トリメチル-2，4，6-トリス



(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、1, 3, 5-トリス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンゼン) イソフタル酸、トリエチルグリコールービス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、1, 6-ヘキサンジオールービス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、2, 2-チオージエチレンービス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、オクタデシル[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]などから選ぶことができる。またこれらヒンダードフェノール系酸化防止剤とチオエーテル系二次酸化防止剤とを併用して用いることも好ましく実施される。

上記ヒンダードフェノール系酸化防止剤のポリエステルへの添加方法には特に制限はないが、好ましくはエステル交換反応、またはエステル化反応の終了後、重縮合反応が完了するまでの間の任意の段階で添加される。

さらに、得られるポリエステルの色調を微調整するために、ポリエステル製造段階において、その反応系中にアゾ系、トリフェニルメタン系、キノリン系、アントラキノン系、フタロシアニン系等の有機青色顔料及び無機青色顔料の1種以上からなる整色剤を添加することができる。なお、本発明の製造方法においては、当然のことながら、ポリエステルの溶融熱安定性を低下させるコバルト等を含む無機青色顔料を整色剤としては用いる必要はない。従って本発明方法により得られるポリエステルには実質的にコバルトが含まれていないものとなる。

本発明方法によって得られるポリエステルにおいて、通常、ハンダー型色差計より得られるL値が80.0以上、b値が-2.0 ~ 5.0 の

範囲にあるものである。ポリエステルのL値が80.0未満であると、得られるポリエステルの白色度が低くなるため実用に供し得る高白色度成形物を得ることができないことがある。また、b値が-2.0未満であると、得られるポリエステルの黄味は少ないが、青味が増し、またb値が5.0を越えると、得られるポリエステルの黄味が強くなるため、実用上有用な成形物の製造に供することができないことがある。本発明方法により得られるポリエステルのL値は好ましくは82以上、特に好ましくは83以上であり、b値の好ましい範囲は-1.0~4.5であり、特に好ましくは0.0~0.4である。

なお、本発明方法により得られるポリエステルのL値およびb値は、下記の方法により測定される。すなわち、ポリエステルの試料を290℃、真空下で10分間熔融し、これをアルミニウム板上において、厚さ $3.0 \pm 1.0$ mmのプレートの形状に成形し、このプレート状ポリエステル試験片をただちに氷水中で急冷し、このプレート状試験片を、160℃において1時間乾燥し、次にこれに結晶化処理を施し、その後、プレート状試験片を色差計調整用の白色標準プレート上に置き、この標準プレート上のプレート状試験片の表面の色調を色差計、例えばミノルタ社製ハンター型色差計CR-200を用いて測定する。

本発明におけるポリエステルの固有粘度には制限はないが、0.50~1.0の範囲にあることが好ましい。該固有粘度がこの範囲内にあると、熔融成形が容易で、且つそれから得られる成形物の強度も高いものとなる。前記固有粘度のさらに好ましい範囲は、0.52~0.9であり、特に好ましくは0.05~0.8である。

ポリエステルの固有粘度は、供試ポリエステルのオルソクロロフェノールに溶解し、35℃の温度において測定される。

なお、固相重縮合により得られたポリエステルは、一般的ボトル

などに利用する場合が多く、そのため、ポリエステル中に含まれ、0.70~0.90の固有粘度を有する。前記芳香族ジカルボン酸とエチレングリコールとのエステルの環状三量体の含有量が 0.5wt%以下であり、かつアセトアルデヒドの含有量が 5 ppm 以下であることが好ましい。

本発明方法によって得られるポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂は、それに不純物として含まれるアンチモン元素及びゲルマニウム元素の含有量は、5 / 1000モル%以下にコントロールされていることが好ましく、より好ましくは2 / 1000ミリモル%である。

ポリエステル中に含まれるアンチモン元素及びゲルマニウム元素の含有量が5 / 1000モル%をこえると、得られるポリエステルには、アンチモン元素特有のくすみ黒ずみが生じ、さらに、ゲルマニウム元素の含有は、得られるポリエステルの製造コストが高くなるという不都合を生ずることがある。

上記のように、ポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂中の、アンチモン元素及びゲルマニウム元素の含有量を、5 / 1000モル%以下にコントロールするためには、重縮合に供される芳香族ジカルボン酸とエチレングリコールとのジエステルに含まれるアンチモン元素及びゲルマニウム元素の含有量をコントロールすることによって達成される。

前記本発明のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂からポリエステル繊維を製造することができる。

この場合、前記ポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂が、ポリエチレンテレフタレートの主成分として含むことが好ましい。

また、前記本発明のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエ

ステル) 樹脂からポリエステルフィルムを製造することができる。

この場合、前記ポリ(エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル) 樹脂がポリエチレンテレフタレートの主成分として含むことが好ましい。

さらに前記本発明のポリ(エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル) 樹脂からボトル状ポリエステル成形体を製造することができる。

この場合、前記ポリ(エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル) 樹脂が、ポリエチレンテレフタレートの主成分として含むことが好ましい。

本発明方法の態様(1)において、重縮合原料として好ましくは80質量%以上、より好ましくは85重量%以上のエチレンテレフタレートを含む芳香族ジカルボン酸エチレングリコールエステルを用い、そのアンチモン元素及びゲルマニウム元素の含有量を5/1000モル%以下に制限し、前記触媒系を用い、それを前記要件(a)、(b)及び(c)を満たすように規制してポリエチレンテレフタレート樹脂を製造する。この態様(1)において、芳香族ジカルボン酸のエチレングリコールエステルをエステル交換反応により製造する際に、芳香族ジカルボン酸のアルキルエステルの80モル%以上をジメチルテレフタレートが占めるようにし、このエステル交換反応において、本発明方法に用いられる触媒系のチタン化合物成分(1)の1部分又は全量をエステル交換反応系に添加して、0.05~0.20MPaの加圧下において、エステル交換反応を行い、得られた芳香族ジカルボン酸エチレングリコールエステルを重縮合に供する。

この態様(1)において得られるポリエチレンテレフタレート樹脂は、80重量%以上、好ましくは85重量%以上がポリエチレンテレフタレート樹脂を含むものであり、ポリエチレンテレフタレート樹

脂以外の他の樹脂を、混合したものであってもよい。また、このポリエチレンテレフタレート樹脂とは、エチレンテレフタレート構造を主たる繰返し単位として有するポリエステルを意味する。なおここでいう主たる繰返し単位とは、全繰返し単位の80モル%以上、好ましくは85モル%以上が、エチレンテレフタレート成分からなるものである。ポリエチレンテレフタレート樹脂がエチレンテレフタレート成分以外の第3成分を共重合したものである場合、第3成分（共重合成分）としては、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、イソフタル酸、フタル酸等の如きテレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等の如き脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の如き脂環族ジカルボン酸を用いることができる。

本態様（1）のポリエステル樹脂の固有粘度（o-クロロフェノール、35℃）は、0.50~0.80の範囲にあることが好ましく、さらに0.55~0.75、特に0.60~0.70の範囲が好ましい。

この態様（1）のポリエチレンテレフタレート樹脂は、例えばフィルムへの成形に用いられる場合、その取扱い性を向上させるために、平均粒径0.05~5.0 $\mu$ mの不活性粒子を滑剤として0.05~5.0重量%程度含有してもよい。この際、本発明のポリエチレンテレフタレート樹脂の特徴として、高い透明性を維持するためには、添加される不活性粒子の粒径は小さい程好ましく、またその添加量はできる限り少ないことが好ましい。溶剤として用いられる不活性粒子としては、コロイダルシリカ、多孔質シリカ、酸化チタン、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、アルミナ、ジルコニア、カオリン、複合酸化物粒子、架橋ポリスチレン、アクリル系架橋粒子、メタクリル系架橋粒子、シリコーン粒子などが挙げられる。また、このポリエチレンテレフタレート樹脂がフィルム、繊維、ボ

トルなど各成形品に用いられる場合、その要求に応じて、酸化防止剤、熱安定剤、粘度調整剤、可塑剤、色相改良剤、核剤、紫外線吸収剤などの各種機能剤を含有していてもよい。

本発明の態様（２）において、チタン化合物成分（１）とリン化合物成分（２ a）との未反応混合物又は反応生成物からなる触媒系を用い、テレフタル酸アルキルジエステル、好ましくはジメチルテレフタレート、とエチレングリコールとのエステル交換反応（圧力：0.05～0.20MPa）によりテレフタル酸とエチレングリコールとのジエステルを調製し、さらにこれを重縮合して、ポリエチレンテレフタレート樹脂を製造する。このとき触媒系の組成は、前記要件（a）、（b）、（c）が満たされるようにコントロールされる。上記ポリエチレンテレフタレート樹脂からポリエステル繊維が製造される。

上記ポリエステル樹脂の固有粘度は、0.40～0.80の範囲にあることが好ましく、さらに0.45～0.75、特に0.50～0.70の範囲が好ましい。固有粘度が0.40未満であると、繊維の強度が不足するため好ましくない。他方、固有粘度が0.80を越えると、原料ポリマーの固有粘度を過剰に引き上げる必要があり不経済である。

本発明方法の態様（２）において、ポリエステル繊維の製造方法には特に限定はなく、従来公知のポリエステルの溶融紡糸する方法を用いることができる。例えばポリエステルの270℃～300℃の範囲で溶融し、溶融紡糸の速度を400～5000m／分にコントロールして紡糸することが好ましい。紡糸速度がこの範囲にあると、得られる繊維の強度も十分なものであると共に、安定して巻き取りを行うこともできる。また延伸はポリエステル繊維を巻き取ってから、あるいは一旦巻き取ることなく連続的に延伸処理することによって、延伸糸を得ることができる。さらに本発明のポリエステル繊維には

、その風合いを柔軟にするためにアルカリ減量処理を施してもよい。

上記ポリエステル繊維を製造する際において、紡糸用口金の紡糸口の形状について制限は無く、円形、非円形のいずれでもよく、また中空繊維用紡糸口であってもよい。

本発明の態様（３）において、芳香族ジカルボン酸、例えばテレフタル酸とエチレングリコールとのジエステル又はそのオリゴマーを、例えば高純度テレフタル酸と、エチレングリコールをエステル化反応させ製造し、これを、重縮合反応に供し、前記一般式（４）で表されるチタンアルコキシドからなるチタン化合物成分と、式（１）で表されるリン化合物からなるリン化合物成分とをグリコール溶媒中で加熱反応させて得られた反応生成物からなる重縮合触媒系の存在下に重縮合させてポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂を製造する。このポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂をフィルム形成工程に供して、ポリエステルフィルムを製造する。

本態様（３）において、使用される触媒系に含まれるリン原子のチタン原子に対するモル比は、１．０以上 ８．０未満であることが好ましく、２．０以上 ７．０未満であることがより好ましい。

反応生成物中に未反応のチタン化合物成分（１）が混在すると、これが得られるポリエステル樹脂の色調を、不満足なものにすることがあり、また反応生成物中に未反応のリン化合物成分（２ a）が混在すると、これが、テレフタル酸のエチレングリコールエステルの重縮合反応を、阻害することがある。

また、チタン化合物成分（１）とリン化合物成分（２ a）との反応は、チタン化合物成分（１）と、リン化合物成分（２ a）と、グリコール溶媒とを混合し、この混合物を加熱することによって進行

する。反応生成物は通常、溶液状態で存在する。特に反応を均一に進行させるためには、チタン化合物成分（１）と、リン化合物成分（２ a）のそれぞれのグリコール溶媒溶液を調製し、これらを混合し加熱させる方法が好ましい。また、反応温度が常温では、反応が不十分であったり、反応に過大に時間を要するという問題があるので、均一にかつ効率よく反応生成物を得るには、50℃～ 200℃の温度で反応させることが好ましく、反応時間は、1分～ 4時間が好ましい。具体的な反応温度は、例えば、グリコールとしてエチレングリコールを用いる場合、50℃～ 150℃であることが好ましく、ヘキサメチレングリコールを用いる場合には 100℃～ 200℃が好ましい範囲であり、又、反応時間は、30分～ 2時間であることがより好ましい。

本態様（３）に用いられる触媒系は前記要件（a）、（b）、（c）を満たしていることが好ましい。

本態様（３）においてポリエステルフィルムは、ポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂を熔融押出し、急冷して未延伸フィルムとし、この未延伸フィルムを２軸方向に延伸することにより製造できる。なお、延伸処理後、必要に応じて熱固定処理や弛緩熱処理を施してもよい。

芳香族ジカルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体を用いることができる。

また、芳香族ジカルボン酸とともに、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸も少量ならば併用することができ、これらはそのエステル形成性誘導体であって



もよい。一方、エチレングリコールとともに、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール、ドデカメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノールなどの脂環族グリコール、ビスフェノール、ヒドロキノン、2, 2-ビス(4- $\beta$ -ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン類などの芳香族ジオールも少量ならば(10モル%以下)エチレングリコールと併用することができる。

さらに、芳香族ジカルボン酸とともにトリメシン酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールメタン、ペンタエリスリトールなどの多官能性化合物を少量(1モル%以下)ならば使用してもよい。

本態様(3)において、ポリエステルフィルムを構成するポリエステルは、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体が、芳香族ジカルボン酸 100モル%に対して、80モル%以上、好ましくは90モル%以上となるような量で用いられ、エチレングリコールまたはそのエステル形成性誘導体が脂肪族グリコール 100モル%に対して、80モル%以上、好ましくは90モル%以上となるような量で用いられたポリエチレンテレフタレートであることが好ましい。特に原料として用いる全ジカルボン酸成分の80モル%以上がテレフタル酸であるように、エステル化反応を経由して製造されたポリエチレンテレフタレートが好ましい。テレフタル酸を原料物質に使用するポリエチレンテレフタレートは、ジメチルテレフタレートを原料とするポリエチレンテレフタレートに比較し、エステル交換反応触媒が不要となり、それに伴ってエステル交換反応触媒を失活させるために添加する安定剤が必要ない。その結果、安定剤として添加するリン化合物とチタン化合物との間で発生する相互作用が抑制され、チタ

ン化合物の添加量を減らせるという利点がある。

エステル化反応を経由してポリエステルを製造する方法について、さらに詳述する。

#### (エステル化工程)

まず、ポリエステルを製造するに際して、芳香族ジカルボン酸と、脂肪族グリコールをエステル化させる。具体的には、芳香族ジカルボン酸と、脂肪族グリコールとを含むスラリーを調製する。なお、このスラリーには、芳香族ジカルボン酸 1 モルに対して、通常 1.1～1.6モル、好ましくは 1.2～1.4モルの脂肪族グリコールが含まれる。そして、このスラリーは、エステル化反応工程に連続的に供給される。

エステル化反応は、反応物を自己循環させながら一段で実施する方法又は、2つ以上のエステル化反応基を直列に連結し実施する方法が好ましく、いずれも脂肪族グリコールが還流する条件下で、反応によって生成した水を精留塔で系外に除去しながら行う。

反応物を自己循環させながら一段で連続的にエステル化を行う場合の反応条件は、通常、反応温度が 240～280℃、好ましくは 250～270℃であり、反応圧力は常圧～0.3MPaの条件下で行われ、エステル化率が通常90%以上、好ましくは95%以上になるまで反応させることが望ましい。

このエステル化工程により、芳香族ジカルボン酸と脂肪族グリコールとのエステル化反応物（オリゴマー）が得られ、このオリゴマーの重合度は好ましくは4～10の範囲である。このようにして得られたオリゴマーは、下記重縮合工程に供給される。

#### (重縮合工程)

重縮合工程では、前述の重縮合触媒系の存在下に、エステル化工程で得られたオリゴマーを、かつポリエステルの融点以上の温度（

通常 240～280℃) に減圧下で加熱し、重縮合させる。この重縮合反応では、未反応の脂肪族グリコール及び重縮合で発生する脂肪族グリコールを反応系外に留去させながら行われることが望ましい。

重縮合反応は、1槽で行ってもよく、複数の槽に分けて行ってもよい。例えば、重縮合反応が2段階で行われる場合には、第1槽目の重縮合反応は、反応温度が245～290℃、好ましくは260～280℃、圧力が100～1kPa、好ましくは50～2kPaの条件下で行われ、最終第2槽での重縮合反応は、反応温度が265～300℃、好ましくは270～290℃、反応圧力は通常1000～10Paで、好ましくは500～30Paの条件下で行われる。

このようにして、ポリエステルフィルムを構成するポリエステルを製造することができ、得られたポリエステルは、通常、熔融状態で押出しながら、冷却後、粒状(チップ状)のものとする。この際、得られたポリエステルの極限粘度(以下、IVと称することがある。)は0.40～0.80dl/g、さらに0.50～0.70dl/gであることが望ましい。

本発明のポリエステルフィルムは、単層でも二層以上の層からなる積層フィルムであってもよい。なお、積層フィルムの場合、一つ以上の層が、本発明のポリエステルフィルムからなる層であればよく、全ての層が本発明のポリエステルフィルムからなる層であるものが好ましい。

フィルムへ成形する際の延伸条件などの製造条件は、目的とするフィルムの表面特性、密度、熱収縮率等の物性に応じて、適宜選択すればよい。例えば、前出の未延伸フィルムを一軸方向(縦方向または横方向)に $[T_g - 10] \sim [T_g + 60]$ ℃の温度(但し、 $T_g$ : ポリエステルのガラス転移点温度)で2.5倍以上、好ましくは3倍以上の倍率で延伸し、次いで上記延伸方向と直角方向に $T_g \sim [T_g + 70]$

℃の温度で 2.5倍以上、好ましくは 3 倍以上の倍率で延伸させるのが好ましい。更に必要に応じて縦方向およびまたは横方向に再度延伸してもよい。縦方向と横方向の延伸倍率を掛けた面積延伸倍率は、9 倍以上が好ましく、12～35倍が更に好ましく、15～30倍が特に好ましい。また、延伸処理をしたのち、熱固定処理をしても良いし、必要に応じて熱固定処理の前または後に弛緩熱処理を施しても良い。熱固定処理の温度は、 $[T_g+70] \sim [T_m-10]$ ℃の温度（但し、 $T_m$ ：ポリエステル融点）、例えば 180～250℃の温度で行うのが好ましく、その際の熱固定時間は 1～60秒が好ましい。

本発明のポリエステルフィルムは、その取扱い性を向上させるために、平均粒径0.05～5.0  $\mu\text{m}$ の不活性粒子を滑剤として0.05～5.0重量%程度添加されていてもよい。添加する不活性粒子としては、前述のように、たとえばコロイダルシリカ、多孔質シリカ、酸化チタン、炭酸カルシウム、燐酸カルシウム、硫酸バリウム、アルミナ、ジルコニア、カオリン、複合酸化物粒子、架橋ポリスチレン、アクリル系架橋粒子、メタクリル系架橋粒子、シリコーン粒子などが挙げられる。

本発明の態様（4）において、芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルとエチレングリコールとを、前記触媒系の存在下にエステル交換反応し、次いで重縮合反応させてポリエステル樹脂を製造するに当り、前記芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルの70重量%の部分として、ポリアルキレンテレフタレートを経重合して回収されたテレフタル酸ジメチルを使用する。このとき、触媒系を、前記要件（a）、（b）及び（c）を満足するように調製し使用することが好ましい。

本態様（4）において、解重合に供されるポリアルキレンテレフタレートは、ポリエチレンテレフタレートが好ましく、特に、回収

されたボトル、回収されたポリエステル繊維製品、回収されたポリエステルフィルム製品、更にはこれら製品の製造工程において発生する屑ポリマーなど、回収されたポリエステルが好ましく用いられる。また、ポリアルキレンテレフタレートを解重合することによって得られたテレフタル酸ジメチルが70重量%未満の場合、最終的に得られるポリエステル、あるいはポリエステル繊維中に含まれる成分の内、回収されたテレフタル酸ジメチルに由来する成分の比率が50%を下回ってしまう為、環境にやさしい製品であるという印象が弱くなり好ましくない。ポリアルキレンテレフタレートを解重合することによって得られたテレフタル酸ジメチルは好ましくは80重量%以上、さらに好ましくは90重量%以上である。

本発明に用いる、ポリアルキレンテレフタレートを解重合することによって得られたテレフタル酸ジメチルの製造方法については特に限定はないが、例えば、ポリエチレンテレフタレートのエチレングリコールで解重合した後、メタノールでエステル交換反応し、得られたテレフタル酸ジメチルを再結晶や蒸留で精製する方法が挙げられる。ポリアルキレンテレフタレートを解重合することによって得られたテレフタル酸ジメチル中の不純物のうち、2-ヒドロキシテレフタル酸の含有量は2 ppm 以下であることが好ましい。

上記方法により製造されたポリエステルの、繊維、フィルム、ボトルなどの製造に使用することができる。繊維の製造方法は前記態様(2)に記載の方法を用いることができ、フィルムは、前記態様(3)に記載の方法を用いることができる。

本発明の態様(5)において、本発明方法によりポリエチレンテレフタレートフィルムが製造される。このとき、原料として使用されるテレフタル酸(TA)は、それに含まれる不純物の含有率を、テレフタル酸モノメチル(MMT)含有率:1000ppm 以下、4-カルボキ

シベンズアルデヒド (4-CBA) と、パラトルイル酸 (p-TA) と安息香酸 (BA) と、ヒドロキシテレフタル酸ジメチル (HDT) との合計含有率: 1 ppm 以下にコントロールする。上記テレフタル酸は、使用済みのポリエステル包装材料をアルキレングリコール中において加熱解重合し、解重合生成物をメタノールでエステル交換反応処理して得られたテレフタル酸ジメチル (DMT) を加水分解することにより得られたものであってもよい。また、重縮合触媒系は、前記一般式 (4) のチタンアルコキシドと、一般式 (1) のリン化合物との反応生成物を使用する。この触媒中のリン原子の含有モル量とチタン原子の含有モル量との比は 1.0 以上 8.0 未満であることが好ましい。

本態様 (5) において、MMT の含有量が 1000 ppm 以下のテレフタル酸を得るためには DMT の加水分解反応は温度 230 ~ 260℃、圧力 3.0 ~ 4.6 MPa (ゲージ圧) であることが好ましく、より好ましくは 250 ~ 260℃、圧力 4.0 ~ 4.6 MPa (ゲージ圧) で、2 ~ 3 時間処理する。なお、加水分解反応によって生成した MeOH はストリッピング蒸気を反応器に導入することにより副生成物として生成するジメチルエーテルと一緒に除去する。

前記加水分解反応によって形成された TA を、水中に懸濁又は溶解させ、反応器から排出し、かつ複数回の晶出処理を施して、固液分離法により捕集する。得られた TA ケークを、乾燥、粉碎してスラリー化したのち、これをエステル化反応及び重縮合反応に供することができる。

上記方法により得られたテレフタル酸の MMT 含有量は 1000 ppm 以下であり、また 4-CBA, p-TA, BA 及び HDT の合計含有量は 1 ppm 以下であり、フィルム用ポリエステルとして好適なものである。

TA 中に、1000 ppm 未満の MMT が含有されていることより、重縮合

反応によって得られるポリエチレンテレフタレータのグリコール末端が封鎖され熱安定性は向上するが、それが1000ppm をこえると、得られるポリエチレンテレフタレータの透明性を低下させることがある。

この態様（5）のポリエチレンテレフタレータ樹脂において、TA成分が全酸成分を基準として85モル%以上を占め、エチレングリコール成分が、全ジオール成分を基準として85モル%以上を占めていることが好ましい。

態様（5）のポリエチレンテレフタレータ樹脂に含まれていてもよい、ポリエチレンテレフタレータ以外のポリ（アルキレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の合計含有量は15モル%以下であり、その酸成分は、2，6-ナフタレンジカルボン酸、2，7-ナフタレンジカルボン酸、1，5-ナフタレンジカルボン酸、1，7-ナフタレンジカルボン酸、その他のナフタレンジカルボン酸の異性体、イソフタル酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸等のような芳香族ジカルボン酸成分、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸等のような脂環式ジカルボン酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸のような脂肪族ジカルボン酸成分、p-β-ヒドロキシエトキシ安息香酸、ε-オキシカプロン酸等のようなオキシ酸等の二官能性カルボン酸成分から選ぶことができ、またエチレングリコール以外のジオール成分は、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、1，1-シクロヘキサンジメタノール、1，4-シクロヘキサンジメタノール、2，2-ビス（4'-β-ヒドロキシフェニル）プロパン、ビス（4'-β-ヒドロ

キシエトキシフェニル) スルホン等から選ばれる少なくとも1種以上であってもよく、更に、3官能以上の多官能化合物が10%以下の範囲で共重合されていてもよい。

態様(5)において、上述の方法によって得られたポリエステル樹脂を、溶融押出し、急冷して未延伸フィルムを作製し、この未延伸フィルムを2軸方向に延伸することにより延伸ポリエステルフィルムが製造される。なお、延伸処理後、このフィルムは必要に応じて熱固定処理及び／又は弛緩熱処理を施してもよい。

本発明の態様(6)において、使用済みポリエステル材料に解重合、エステル交換処理、加水分解処理を施して回収されたテレフタル酸ジメチルを、70重量%の含有率で含むアルキル芳香族ジカルボキシレートエステルと、エチレングリコールとを、前記触媒系の一部の存在下にエステル交換処理し、次の反応系に触媒系の残りの部分を追加して、前記エステル交換反応により得られたエステル又はそのオリゴマーを重縮合し、得られたポリエステル樹脂が、ポリエステルフィルムを製造する。この場合使用される触媒系は、チタン化合物成分(1)と、リン化合物成分(2a)との混合物が用いられ、エステル交換反応において、チタン化合物成分(1)が触媒として用いられ、得られたエステル又はそのオリゴマーの重縮合反応に際して、リン化合物成分(2a)がさらに添加される。この触媒系は前記要件(a)、(b)及び(c)を満たすことが好ましい。また得られるポリエステル樹脂においてエチレンテレフタレート繰り返し単位の含有量が、全エステル繰り返し単位量の80モル%以上であることが好ましい。ポリエステル樹脂中の非エチレンテレフタレート繰り返し単位のジカルボン酸成分及びジオール成分は、それぞれ態様(5)に記載のものであってもよい。

本態様(6)の製造方法においては、ポリアルキレンテレフタレ



ートを解重合することによって得られたテレフタル酸ジメチルを、ポリエステル原料である芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルとして、ポリエステルの構成する全酸成分の50モル%以上の含有率で用いることが好ましい。

ここで、該ポリアルキレンテレフタレートとしてはポリエチレンテレフタレートが好ましく、特に回収されたPETボトル、回収されたポリエステル繊維製品、回収されたポリエステルフィルム製品、更にはこれら製品の製造工程において発生する屑ポリマーなど回収されたポリエステルが好ましく用いられる。

また、ポリアルキレンテレフタレートを解重合することによって得られたテレフタル酸ジメチルが70質量%未満の含有率で用いられた場合、最終的に得られるポリエステル、あるいはポリエステルフィルム中に含まれる成分の内、回収されたテレフタル酸ジメチルに由来する成分の比率が50モル%を下回ってしまうので、使用済みポリエステル製品の再利用効率が不十分になる。ポリアルキレンテレフタレートを解重合することによって得られたテレフタル酸ジメチルは、全芳香族ジカルボン酸ジアルキルエステルの全量に対して、80重量%以上の含有率で用いられることが好ましく更に好ましくは90重量%以上である。

リサイクルによって得られたテレフタル酸ジメチルを用いる場合、その製造方法については特に限定はないが、例えば、ポリエチレンテレフタレートをエチレングリコールで解重合した後、メタノールでエステル交換反応し、得られたテレフタル酸ジメチルを再結晶や蒸留で精製する方法が挙げられる。ここで、ポリアルキレンテレフタレートを解重合することによって得られたテレフタル酸ジメチル中の不純物については、2-ヒドロキシテレフタル酸の含有量が2 ppm 以下であることが好ましい。

ポリエステルフィルムに用いられるポリエステルの固有粘度は、0.50～0.80の範囲にあることが好ましく、更に0.55～0.75、特に0.60～0.70の範囲が好ましい。固有粘度がこの範囲内にあるときには、フィルムの強度も十分であるとともに、原料ポリマーの固有粘度を過剰に引き上げることもなく、経済的である。

また、このポリエステルフィルムの製造方法には特に限定は無く、前記ポリエステル樹脂を熔融押し出し、急冷して未延伸フィルムを作製し、この未延伸フィルムを2軸方向に延伸することにより製造できる。なお、延伸処理後、必要に応じて熱固定処理及び／又は弛緩熱処理を施してもよい。

本発明の態様（7）において、エチレンテレフタレート構造を、主たる繰り返し単位として有するポリエステル樹脂の製造に当り、その触媒系として、チタン化合物成分（1）と、一般式（2）又は（3）のリン化合物の少なくとも1種からなるリン化合物成分（2b）との混合物を使用する。チタン化合物成分（1）に用いられるチタンアルコキシドは、一般式（4）の化合物から選ばれることが好ましい。また、この態様（7）に用いられる触媒系は、前記要件（a）、（b）及び（c）を満たすものであることが好ましい。

また、態様（7）において、テレフタル酸のエチレングリコールエステル又はそのオリゴマーは、テレフタル酸ジアルキルエステルと、エチレングリコールとのエステル交換反応により製造されることが好ましく、テレフタル酸ジアルキルエステルはテレフタル酸ジメチルであることが好ましい。前記エステル交換反応に供されるテレフタル酸ジメチルの一部分又は全部が、ポリエステル樹脂、好ましくはポリエチレンテレフタレート樹脂の成形製品（繊維、フィルム、ボトルなど）から再生されたものであってもよい。

この態様（7）の方法により得られたポリエステルは、繊維の製

造に用いられる。このようなポリエステル固有粘度（ $\alpha$ -クロロフェノール、35℃）は、0.40～0.80の範囲にあることが好ましく、更に0.45～0.75、特に0.50～0.70の範囲が好ましい。固有粘度が0.40未満であると、得られる繊維の強度が不足するため好ましくない。他方、固有粘度が0.80を越えると、得られるポリエステルを熔融紡糸に供したとき、ポリエステルの熔融体の粘度が過剰に高くなることがある。

態様（7）のポリエステル樹脂からポリエステル繊維を形成するには、態様（4）において用いられる方法を用いればよい。

## 実施例

本発明を、下記実施例によりさらに説明する。

下記実施例及び比較例において、製造されたポリエステル樹脂、繊維及びフィルムについて、下記の試験を行った。

### 1. 固有粘度：

ポリエステル 0.6 g をオルトクロロフェノール50ml中に加熱溶解した後、室温に冷却し、得られたポリエステルの溶液の粘度を、オストワルド式粘度管を用いて35℃の温度条件で測定し、得られた溶液粘度のデータから当該ポリエステルの固有粘度（IV）を算出した。

### 2. ポリマー色調（カラーL値及びカラーb値）：

ポリマー試料を 290℃、真空下で10分間熔融し、これをアルミニウム板上で厚さ  $3.0 \pm 1.0 \text{ mm}$  のプレートに成形後ただちに氷水中で急冷し、このプレートを 160℃で1時間、乾燥結晶化処理した後、これを色差計調整用の白色標準プレート上に置き、供試プレート表面のカラーL値及びb値を、ミノルタ社製ハンター型色差計CR-200を用いて測定した。L値は明度を示し、その数値が大きいほど明度が高いことを示し、b値はその値が大きいほど黄色味の度合いが

大きいことを示す。

### 3. 金属含有濃度分析：

触媒系中のチタン原子濃度及びリン原子濃度は、触媒溶液の場合は、そのまま液体セルに充填し、ポリエステル樹脂中に含まれる場合には、粒状のポリエステルサンプルをアルミ板上で加熱溶融した後、圧縮プレス機で平面を有する成形体に形成し、それぞれのサンプルを蛍光X線装置（理学電機工業株式会社製3270E型）に供して、定量分析した。

ただし、艶消し剤として酸化チタンを添加したポリマー中のチタン原子濃度については、サンプルをヘキサフルオロイソプロパノールに溶解し、遠心分離機で前記溶液から酸化チタン粒子を沈降させ、傾斜法により上澄み液のみを回収し、溶剤を蒸発させて供試サンプルを調製し、このサンプルについて測定した。

### 4. ジエチレングリコール(DEG) 含有量：

抱水ヒドラジンを用いてポリマーを分解し、この分解生成物中のジエチレングリコールの含有量をガスクロマトグラフィー（株式会社日立製作所製「263-70」）を用いて測定した。

### 5. 延伸フィルム色調（カラーL値及びカラーb値）：

二軸延伸されたポリエステルフィルムを5枚重ね合わせ、この重積物を、乾燥機中において160℃で90分間熱処理して結晶化させた後、そのL値及びb値をカラーマシン社製CM-7500型カラーマシンにより測定した。

### 6. ヘーズ：

粒状のポリマーサンプルを、乾燥機中において150℃で6時間熱処理乾燥した後、溶融押し出し機において290℃に加熱溶融し、これを回転冷却ドラム上にシート状に押し出しし、急冷固化して厚さ500  $\mu$ mの未延伸フィルム（シート）を作製した。得られた未延伸

シートの、表面に傷などが発生していない箇所を選んでサンプリングし、このサンプルのヘーズ値を日本電色工業株式会社製濁度計(HDH-1001DP)により測定した。

#### 7. 熱安定性（未延伸フィルム）：

ヘーズ測定のために作製した供試未延伸フィルムの固有粘度の値（A）と、この未延伸フィルムの作製に使用したポリマーの固有粘度の値（B）とを求め、 $(B) - (A)$ の差値から、下記の基準により供試未延伸フィルムの熱安定性を判定した。

- 特級 … 0～0.05（熱安定性が特に優れたもの。）
- 一級 … 0.05を越えて～0.10（熱安定性が優れたもの。）
- 二級 … 0.10を越えて～0.15（熱安定性が有るもの。）
- 三級 … 0.15を越える（熱安定性に劣るもの。）

#### 8. 熱安定性（二軸延伸フィルム）：

二軸延伸されたポリエステルフィルムを5枚重ね合わせ、得られた重積物を乾燥機中において160℃で90分間で熱処理して結晶化させ、得た二軸延伸フィルムの固有粘度の値（A）と、この二軸延伸フィルムの作製に使用したポリマーの固有粘度の値（B）とを求め、 $(B) - (A)$ の差値から、下記の基準により熱安定性を判定した。

- 特級 … 0～0.05（熱安定性が特に優れている。）
- 一級 … 0.05を越えて～0.10（熱安定性が優れている。）
- 二級 … 0.10を越えて～0.15（熱安定性が普通である。）
- 三級 … 0.15を越える（熱安定性に劣る。）

#### 9. テレフタル酸ジメチル分析：

（a）2-ヒドロキシテレフタル酸ジメチル量：

テレフタル酸ジメチルをアセトン溶媒に溶解し、この溶液中の2-ヒドロキシテレフタル酸ジメチルの含有量を、ガスクロマトグラ

フィー（装置：ヒューレット・パッカー社製HP5890、キャピラリーカラム：J & W社製DB-17）により、及びGC-MASS（装置：ヒューレット・パッカー社製、GC／質量検出器＝HP6890／HP5973、キャピラリーカラム：J & W社製DB-17）による質量分析により定量した。

#### 10. テレフタル酸の分析：

（a）4-カルボキシベンズアルデヒド、パラトルイル酸、ヒドロキシベンズアルデヒドの質量濃度：

供試テレフタル酸のサンプルを、2N-アンモニア水に溶解後、この溶液を株式会社島津製作所製液体クロマトグラフシステム（LC-6A、STRφDS-Hカラム）に供して、前記溶液から4-カルボキシベンズアルデヒド、パラトルイル酸、及びヒドロキシベンズアルデヒドを分離し、その質量濃度を測定した。

（b）テレフタル酸モノメチルの質量濃度：

供試テレフタル酸のサンプルを高速液体クロマトグラフィー（装置：株式会社日立製作所製HPLC D-7000、充填式カラム：RP-18；2本）に供して、それに含まれるテレフタル酸モノメチルの質量濃度を測定した。

（c）安息香酸質量濃度：

供試テレフタル酸のサンプルをジアゾメタンによりエステル化した後、このエステルを10%SE-30を分離カラムに用いたガスクロマトグラフに供し、n-トリデカンを内部標準として、安息香酸の質量濃度を測定した。

#### 11. 紡糸口金に発生する付着物の層：

供試ポリエステルをチップに成形し、これを290℃で熔融し、孔径0.15mmφ、孔数12個の紡糸口金から吐出し、600m／分の紡糸速度で2日間紡糸を続け、口金の吐出口外縁に発生する付着物の層の

高さを測定した。この付着物層の高さが大きいほど、吐出されたポリエステルメルトのフィラメント状流にベンディングが発生しやすく、このポリエステルの成形性は低くなる。すなわち、紡糸口金に発生する付着物層の高さは、当該ポリエステルの成形性の指標である。

## 12. 繊維の引張強度、極限伸度：

繊維の引張強度及び極限伸度をJIS L 1013記載の方法に準拠して測定した。

### 〔製造例 1〕

#### トリメリット酸チタンの合成方法

無水トリメリット酸 2 質量部をエチレングリコール 98 質量部に混合したエチレングリコール溶液に、テトラブトキシチタンを、無水トリメリット酸に対するモル比が 0.5 となるような量だけに添加し、この混合物を空气中、常圧下で 80℃ に保持して 60 分間反応せしめ、その後、常温に冷却し、生成物をその 10 倍量のアセトンによって再結晶化させ、析出物をろ紙によって濾過し、100℃ で 2 時間乾燥せしめ、目的のチタン化合物を調製した。

### 〔実施例 1〕

テレフタル酸ジメチル 100 質量部とエチレングリコール 70 質量部の混合物に、テトラ-*n*-ブチルチタネート 0.009 質量部を、加圧反応が可能な SUS (ステンレス) 製容器中において混合し、これを 0.07MPa の加圧下にかつ、140℃ から 240℃ に昇温して、エステル交換反応させた。その後、反応混合物にトリエチルホスホノアセテート 0.04 質量部を添加し、エステル交換反応を終了させた。

前記反応生成物を重合容器に移し、これを 290℃ まで昇温し、26.7Pa (0.2mmHg) 以下の高真空において重縮合反応を行い、固有粘度 0.60、ジエチレングリコールの含有量 1.5 質量% (エチレンテレフ

タレート成分のモル量に対比) のポリエチレンテレフタレート樹脂を製造した。

上記ポリエチレンテレフタレート樹脂を熔融紡糸装置の吐出口からストランド状に連続的に押出し、これを冷却、カッティングして、長さが約 3 mm 程度の粒状ペレットを得た。このペレットを、180℃で3時間乾燥後、この乾燥したチップを熔融紡糸工程に供して、ヤーンカウントが 333dtex/36fil の未延伸フィラメント糸条を作り、これを 4.0 倍に延伸して、ヤーンカウントが 83.25dtex/36fil の延伸マルチフィラメントを得た。

また上記乾燥ペレットを単軸混練押出し機（内径65mm、径路長1000mm、滞留時間10分）に供給し、押出し機内温度を 280℃から徐々に温度を 300℃にまで上げて熔融混練し、この熔融ポリエステルをダイから押出して未延伸フィルムを作製した。この未延伸フィルムを90℃で縦延伸倍率 3.5倍、横延伸倍率 4.0倍に2軸延伸し、更に200℃で熱固定して厚さ15μmのフィルムを作製した。

#### [実施例 2]

実施例 1 と同様にしてポリエステル樹脂を得た。但し、チタン化合物として製造例 1 において合成したトリメリット酸チタン 0.016 質量部を使用して重縮合反応を行った。得られたポリエステル組成物及びこれを使用して得られた繊維及び未延伸フィルムの特性を表 1 に示す。

#### [実施例 3 ～ 9 及び比較例 1 ～ 7]

実施例 3 ～ 9 及び比較例 1 ～ 7 の各々において、実施例 1 と同様にして重縮合反応を行いポリエステル樹脂組成物を得た。但し、チタン化合物、リン化合物の種類およびそれらの添加量を、表 1 に示すように変更した。得られたポリエステル樹脂及びこれを使用して得られた未延伸フィルムの特性を表 1 に示す。



### [比較例 8]

テレフタル酸ジメチル 100質量部とエチレングリコール70質量部の混合物に、テトラ-*n*-ブチルチタネート 0.009質量部を、加圧反応が可能な SUS製容器中において混合し、この混合物を、0.07MPa の加圧下に、140℃から 240℃に加熱昇温してエステル交換反応させた後、これにトリエチルホスホノアセテート0.04質量部を添加し、エステル交換反応を終了させた。

その後反応生成物に三酸化二アンチモン 0.053質量部添加し、混合物を重合容器に移し、290℃まで昇温し、26.67Pa (0.2mmHg) 以下の高真空にて重縮合反応を行って、固有粘度が0.60であり、ジエチレングリコールの含有量が 1.5質量%であるポリエステル樹脂を得た。

### [実施例10]

実施例 1 と同様にしてポリエステル樹脂を製造し、それから繊維を製造した。但しチタン化合物及びリン化合物を表 1 に示す化合物及び添加量に変更し、エステル交換反応終了後、平均粒径 0.3  $\mu$ m の酸化チタン20質量%とエチレングリコールスラリー 1.5質量部とを添加した。測定結果を表 1 に示す。

### [実施例11]

実施例 1 と同様の操作を行ってポリエステル樹脂及び繊維を製造した。但しチタン化合物及びリン化合物を表 1 に示す化合物及び添加量に変化し、エステル交換反応終了後、ペンタエリスリトールテトラエキス [3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] (商標: イルガノックス1010、チバスペシャリティーケミカルズ社製) 0.02質量部を添加した。測定結果を表 1 に示す。

### [実施例12]

テレフタル酸 200質量部とエチレングリコール 105質量部とを混合したスラリーを攪拌機、精留塔及び水留出コンデンサーを設けた反応器に仕込み、270℃、0.3MPaの加圧下で240分間エステル化反応させた。得られた反応物の半分を除去した後、残った半分の250℃に保ち、テレフタル酸 100質量部とエチレングリコールスラリー 52質量部とを常圧下で150分間かけて反応系内に供給し、その後、常圧下で90分間かけてエステル化反応させた。この間、反応系内の温度は250℃に保った。

更に、得られた反応物の半分を除去した後、同様にテレフタル酸 100質量部とエチレングリコールスラリー 52質量部とを供給してエステル化反応を行い、反応物中のジエチレングリコール量が安定するまでこの操作を繰り返した

反応物中のジエチレングリコール量が安定した後、該エステル化反応によって得られた反応物の半分の重縮合反応装置に移し、予備実施例1で調製したチタン触媒 0.018質量部とトリエチルホスホノアセテート 0.040質量部とを添加して、285℃まで昇温し、26.67Pa以下の高真空にて重縮合反応を行って、固有粘度0.62、ジエチレングリコール量が1.0質量%であるポリエステルを製造し、これから実施例1と同様にして繊維を製造した。測定結果を表1に示す。

表 1

ポリエステルポリマー													未延伸フィルム特性			繊維特性		
チタン化合物		リン化合物		M <sub>p</sub> /M <sub>T1</sub> モル比	M <sub>T1</sub> +H <sub>p</sub> (Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) ミリモル%	酸化チタン (質量%)	酸化防止剤	IV	色調		熱安定性	引張強度 (cN/dtex)	極限伸度 (%)	口金面 異物高さ (μm)				
種類	含有量 (ミリモル%)	種類	含有量 (ミリモル%)						L 値	b 値								
実施例 1	TBT	5	TEPA	30	6	35	—	—	0.620	79.0	3.0	0.2	0.02	3.7	27	3		
実施例 2	TMT	5	TEPA	30	6	35	—	—	0.620	80.0	2.8	0.2	0.02	3.8	26	4		
実施例 3	TMT	5	PEE	30	6	35	—	—	0.620	78.0	3.0	0.2	0.02	3.8	28	4		
実施例 4	TMT	5	HPE	30	6	35	—	—	0.620	78.0	3.0	0.2	0.02					
実施例 5	TMT	3	TEPA	15	5	18	—	—	0.600	80.0	2.3	0.2	0.01	3.6	27	2		
実施例 6	TMT	7	TEPA	50	7	57	—	—	0.600	80.0	3.3	0.2	0.02	3.7	25	4		
実施例 7	TMT	5	正リン酸	30	6	35	—	—	0.600	76.0	4.3	0.3	0.05					
実施例 8	TMT	5	TMP	30	6	35	—	—	0.600	77.0	4.0	0.3	0.04	3.6	26	3		
実施例 9	酸化チタン	5	TEPA	30	6	35	—	—	0.600	78.0	4.5	0.2	0.03	3.6	29	4		
実施例 10	TMT	5	TEPA	30	6	35	0.3	—	0.620	75.5	7.5			3.8	27	3		
実施例 11	TMT	5	TEPA	30	6	35	—	200	0.620	80.5	2.0			3.8	26	4		
実施例 12	TMT	6	TEPA	30	6	35	—	—	0.620	82.1	0.3			3.7	27	3		
実施例 1	TMT	15	TEPA	45	3	60	—	—	0.640	77.0	12.0	0.3	0.07					
比較例 2	TMT	25	TEPA	50	3	75	—	—	0.640	77.0	12.0			3.8	26	5		
比較例 3	TMT	1.5	TEPA	10	6.7	11.5	—	—	0.450	83.0	-1.0	製膜操作不能			3.0	23	2	
比較例 4	TMT	5	TEPA	7	1.4	12	—	—	0.640	77.0	11.0	0.2	0.03	3.9	28	3		
比較例 5	TMT	5	TEPA	90	18	95	—	—	0.520	83.0	0.0	製膜操作不能			3.2	22	4	
比較例 6	TMT	9	TEPA	100	11.1	109	—	—	0.600	78.0	3.0	0.9	0.09	3.7	29	4		
比較例 7	TMT	2	TEPA	7	3.5	9	—	—	0.600	80.0	2.0	製膜操作不能			3.6	27	3	
比較例 8	TBT	5	TEPA	30	6	35	31	—	0.640	70.0	2.5	1	0.04	3.9	28	50		

## [製造例 2] (触媒の合成)

溶液を混合攪拌できる機能を備え付けた 2 L の三口フラスコの中に、エチレングリコール 808 g と酢酸 50 g とを入れて混合攪拌し、この混合物中に、チタンテトラブトキシド 142 g をゆっくり徐々に添加し、チタン化合物の透明なエチレングリコール溶液を得た。この溶液を「TB 溶液」と記す。この TB 溶液のチタン濃度を蛍光 X 線を用い測定したところ、2.0% であった。

更に、加熱し混合攪拌できる機能を備え付けた 2 L の三口フラスコの中に、エチレングリコール 896 g を入れ、これを攪拌しながらこれにトリエチルホスホノアセテート 224 g を添加して透明な溶液を得た。この溶液を「TP 1 溶液」と記す。

引続き、上記の TP 1 溶液を 160℃ に加熱コントロールし、攪拌しながら、この TP 1 溶液中に、先に準備した TB 溶液 400 g を徐々に添加し、全量を添加した後、160℃ の温度で 1 時間攪拌を続け、チタン化合物成分とリン化合物成分との反応を完結させた。この時の TP 1 溶液と TB 溶液の配合量比は、チタン原子に対するリン原子のモル濃度比が 6.0 に調整されていた。反応生成物は、エチレングリコールに可溶であり、淡い黄色味を帯びた溶液である。この溶液を「TT-6 触媒」と記す。

## [製造例 3]

製造例 2 と同様な装置及び手順で反応を実施して触媒を調製した。但し、製造例 2 に記載の TP 1 溶液の調整量および添加量を下記のように変更した。基本的に前記と同一の反応器中にエチレングリコール 1045 g を入れ、これを攪拌しながらこれにトリエチルホスホノアセテート 75 g を添加して透明な溶液を得た。これを「TP 2 溶液」と記す。引続き、120℃ に加熱コントロールした上記 TP 2 溶液を攪拌しながらこれに先に準備した TB 溶液 400 g を徐々に添加し、全量

を添加した後、120℃の温度で3時間攪拌保持し、チタン化合物とリン化合物の反応を完結させた。この時のP1溶液とTB溶液の配合量比は、チタン原子に対するリン原子のモル濃度比が2.0に調整されたものであった透明な溶液を得た。この溶液を「TT-2溶液」と記す。

### [実施例13]

予め225部のテレフタル酸エチレングリコールエステルのオリゴマーが滞留する反応器中に、攪拌下、窒素雰囲気中で255℃、常圧下に維持された条件下に、179部の高純度テレフタル酸と95部のエチレングリコールとを混合して調製されたスラリーを、均一な供給速度で供給し、反応により発生する水とエチレングリコールを系外に留去しながら、エステル化反応を4時間続け、この反応を完結させた。この時のエステル化率は98%以上であり、生成されたオリゴマーの重合度は約5~7であった。

このエステル化反応で得られたオリゴマー225部を重縮合反応槽に移し、これに、重縮合触媒として、製造例2に記載のチタン-リン反応化合物TT-6触媒溶液0.182部を混合した。引続き系内の反応温度を255から290℃に上昇させ、又、反応圧力を大気圧から60Paに、それぞれ段階的に上昇及び減圧し、反応で発生する水、エチレングリコールを系外に除去しながら重縮合反応を行った。

重縮合反応の進行度を、系内の攪拌翼への負荷をモニターしながら検出し、所望の重合度に達した時点で、反応を終了した。この時の重縮合反応時間は、160分であった。その後、系内の反応物を溶解紡糸装置の吐出口からストランド状に連続的に押出し、これを冷却、カッティングして、約3mm程度の粒状ペレットを得た。このペレットを、180℃で3時間乾燥後、単軸混練押出し機（内径65mm、径路長1000mm、滞留時間10分）に供給し、押出し機内温度を280℃

から徐々に温度を 300℃にまで上げて熔融混練し、この熔融ポリエステルをダイから押出して未延伸フィルムを作製した。この未延伸フィルムを90℃で縦延伸倍率 3.5倍、横延伸倍率 4.0倍に2軸延伸し、更に 200℃で熱固定して厚さ15 $\mu$ mのフィルムを作製した。

#### [実施例14]

実施例13と同様にして重縮合反応及び製膜を行った。但し、重縮合触媒を製造例 3 で調製したチタンーリン反応化合物TT-2 溶液に変更した。この時の重縮合反応時間は、 135分であった。

得られたポリエステル粒状ペレット及びポリエステルフィルムの特性を表 2 に示す。

#### [実施例15]

実施例13と同様にして重縮合反応を行い、ポリエステルフィルムを作製した。但し、製造例 2 において調製されたチタンーリン反応化合物溶液TT-6 に加え、調色剤としてテラゾールブルー（B 剤と略す）を、目的ポリマー量に対して、0.3ppm添加した。この時の重縮合反応時間は、 160分であった。

得られたポリエステル粒状ペレット及びポリエステルフィルムの特性を表 2 に示す。

#### [実施例16]

実施例13と同様にして重縮合反応及びフィルム製造を行った。但し、重縮合触媒として、参考例 2 で調製したTB溶液と P 1 溶液を反応させることなく、TB溶液 0.129部、TP 1 溶液 0.372部をそれぞれ別々に投入した。この時の重縮合反応時間は、 190分であった。得られたポリエステル粒状ペレット及びポリエステルフィルムの特性を表 2 に示す。

#### [比較例 9]

実施例13と同様にして重縮合反応及びフィルム製造を行った。但

し、TT-2投入量を0.546部とした。この時の重縮合反応時間は、135分であった。

得られたポリエステル粒状ペレット及びポリエステルフィルムの特性を表2に示す。

〔比較例10〕

実施例13と同様にして重縮合反応及びフィルム製造を行った。但し重縮合触媒を、三酸化アンチモンの1.3%濃度エチレングリコール溶液に変更し、その投入量を4.83部とし、更に安定剤としてトリメチルホスフェートの25%エチレングリコール溶液を0.121部投入した。この時の重縮合反応時間は、130分であった。

得られたポリエステル粒状ペレット及びポリエステルフィルムの特性を表2に示す。

〔比較例11〕

実施例13と同様にして重縮合反応及びフィルム製造を行った。但し、重縮合触媒として製造例2で調製したTB溶液に変更し、その投入量を0.129部とした。この時の重縮合反応時間は、105分であった。

得られたポリエステル粒状ペレット及びポリエステルフィルムの特性を表2に示す。

表 2

	ポリエステルポリマー							フィルム特性				
	触媒種	M <sub>p</sub> /M <sub>Ti</sub>	M <sub>Ti</sub> +M <sub>p</sub> (ミリモル%)	Sb化合物 (Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) (ミリモル%)	IV	色調		延伸前 ヘーズ (%)	延伸後			
						L 値	b 値		IV	カラー L 値 b 値	熱安定性	
実施例13	TT-6	5.6	33	—	0.620	79.0	2.7	0.1	0.580	80.0	3.7	0.03
実施例14	TT-2	1.8	14	—	0.620	81.0	2.5	0.2	0.580	80.0	3.4	0.04
実施例15	TT-6	5.6	33	—	0.520	78.0	1.4	0.2	0.580	78.0	2.8	0.04
実施例16	TB溶液 + TP1溶液	5.2	31	—	0.620	80.0	4.0	0.6	0.540	82.0	5.5	0.04
比較例 9	TT-2	1.93	44	—	0.620	81.0	4.1	0.5	0.550	82.0	5.5	0.07
比較例10	Sb203	—	—	38	0.620	72.0	5.0	1.0	0.570	70.0	6.0	0.04
比較例11	TB溶液	—	15	—	0.630	82.0	7.5	0.3	0.520	83.0	11.0	0.14



#### [製造例 4]

##### 回収テレフタル酸ジメチルの製造：

エチレングリコール 200質量部を 500mlセパラブルフラスコに入れ、更に炭酸ソーダ 1.5質量部、及び粉碎されたボトル等からなるポリエチレンテレフタレート屑50質量部を入れ、攪拌しながら 185℃まで昇温した。この状態を 4 時間保持したところ、ポリエチレンテレフタレート屑は溶解し、その解重縮合反応が完結した。得られた解重合物に減圧蒸留を施して濃縮し、同時に蒸留留分としてエチレングリコール 150質量部を回収した。

前記濃縮液に、エステル交換反応触媒として炭酸ソーダ 0.5質量部とメタノール 100質量部とを投入し、常圧で液温を75℃、1 時間攪拌し、エステル交換反応を実施した。

得られた反応混合物を40℃まで冷却し、ガラス製フィルターで濾過した。フィルター上に回収された粗テレフタル酸ジメチルを、100質量部のMeOH中に混合し、40℃に加温し、攪拌して洗浄し、再度ガラス製のフィルターで濾過した。この洗浄及び濾過を 2 回繰り返した。

フィルター上に捕集された粗テレフタル酸ジメチルを、蒸留装置に仕込み、圧力 6.65kPa、還流比 0.5の条件下で減圧蒸留を施し、蒸留留分としてテレフタル酸ジメチルを回収した。この留分の回収量は47質量部であった。蒸留装置中の残留分の量を測定しテレフタル酸ジメチル量を測定したところ 2 質量部であり、投入したポリエステルを基準にするとテレフタル酸ジメチルの反応率は93質量%であった。

前記蒸留により精製された回収テレフタル酸ジメチル中には、2-ヒドロキシテレフタル酸ジメチルが 0.5質量ppm が検出された。

精製された回収テレフタル酸ジメチルの品質は、純度99.9重量%

以上であった。

#### [実施例17]

製造例4で製造したテレフタル酸ジメチル 100質量部とエチレングリコール70質量部との混合物に、テトラ-*n*-ブチルチタネート 0.0088質量部を、加圧反応が可能なステンレス製容器中において混合し、0.07MPa の加圧下に、140℃から 240℃に昇温しながらエステル交換反応させた後、この混合物中にトリエチルホスホノアセテート 0.035質量部を添加し、エステル交換反応を終了させた。

その後、反応生成物を重合容器に移し、285℃まで昇温し、26.67Pa 以下の高真空中で重縮合反応を行って、固有粘度が0.63であり、ジエチレングリコールの含有量が 1.0質量%であるポリエステルを得た。

得られたポリエステルを溶融押出機を用いてチップ化し、180℃において乾燥した。次にこの乾燥したチップを用い、溶融紡糸法により、ヤーンカウントが333dtex/36fil の未延伸繊維糸条を作り、これを 4.0倍に延伸して、ヤーンカウントが 83.25dtex/36fil の延伸マルチフィラメントを得た。別に、前記乾燥したチップを製膜装置により溶融押出して未延伸フィルムを製造し、これを90℃において縦・横両方向に、それぞれ延伸倍率 3.5倍及び 4.0倍に2軸延伸し、200℃において熱セットして、厚さ15 $\mu$ mのポリエステルフィルムを製造した。測定結果を表3に示す。

#### [実施例18]

実施例17と同様にしてポリエステル樹脂を製造し、それからポリエステル繊維を製造した。但し、チタン化合物として、前記製造例1の方法にて合成したトリメリット酸チタン 0.016質量部を用いた。測定結果を表3に示す。

#### [実施例19～22並びに比較例12～15]

実施例19～22及び比較例12～15の各々において、実施例17と同様にしてポリエステル樹脂及び繊維を製造した。但し、チタン化合物及びリン化合物として表3に示す化合物を用い、その添加量を表3に記載のように変更した。測定結果を表3に示す。ただし、比較例13と比較例15においては、重縮合反応速度が遅かった為、重縮合反応工程を200分で打ち切った。

#### [比較例16]

製造例4に記載の回収テレフタル酸ジメチル100質量部とエチレングリコール70質量部との混合物と、テトラ-*n*-ブチルチタネート0.009質量部とを、加圧反応が可能なステンレス製容器に仕込み、この混合物を0.07MPaの加圧下に140℃から240℃に昇温しながらエステル交換反応させた後、これにトリエチルホスホノアセテート0.04質量部を添加し、エステル交換反応を終了させた。

その後、反応生成物に三酸化ニアンチモン0.053部を添加し、混合物を重合容器に移し、285℃まで昇温し、26.67Pa以下の高真空下において重縮合反応を行って、固有粘度が0.63であり、ジエチレングリコールの含有量が0.9質量%のポリエステルを得た。得られたポリエステルを実施例17と同様にして繊維化しかつフィルム化した。測定結果を表3に示す。

表 3

ポリエステルポリマー												フィルム特性				製糸特性		
チタン化合物		リン化合物		$M_p/M_{T1}$	$M_T+M_p$ (ミリモル%)	Sb化合物 ( $Sb_2O_3$ ) (ミリモル%)	DEG (質量%)	IV	色調		延伸前 ヘーズ (%)	二軸延伸後 IV	引張強度 (cN/dtex)	極限伸度 (%)	口金面 異物高さ ( $\mu m$ )			
種類	含有量 (ミリモル%)	種類	含有量 (ミリモル%)						L 値	b 値								
実施例17	TBT	5	TEPA	30	6	35	—	1.0	0.620	79.0	3.2	0.2	0.580	0.04	3.7	27	3	
実施例18	TMT	5	TEPA	30	6	35	—	1.0	0.630	80.2	2.8	0.1	0.590	0.04	3.7	25	3	
実施例19	TMT	5	PEE	30	6	35	—	1.0	0.630	78.2	3.1	0.1	0.590	0.04	3.8	26	2	
実施例21	TMT	3	TEPA	15	5	18	—	1.0	0.630	80.3	2.2	0.1	0.590	0.04	3.6	26	3	
実施例22	TMT	7	TEPA	50	7	57	—	1.0	0.630	79.7	3.2	0.2	0.570	0.06	3.8	25	3	
比較例12	TMT	25	TEPA	50	3	75	—	1.1	0.630	75.2	14.3	0.8	0.550	0.08	3.7	27	5	
比較例13	TMT	1.5	TEPA	10	6.7	11.5	—	1.0	0.450	83.1	-1.0	製膜操作不可		3.1	23	3		
比較例14	TMT	5	TEPA	5	1	12	—	1.0	0.630	77.2	13.1	0.1	0.570	0.06	3.8	26	2	
比較例15	TMT	5	TEPA	100	20	105	—	1.1	0.510	82.1	-0.4	製膜操作不可		3.1	23	3		
比較例16	TBT	5	TEPA	30	6	35	31	0.9	0.630	70.3	2.4	1	0.590	0.04	3.9	29	50	

### [実施例23]

PETをエチレングリコールで解重合し、次いでMeOHでエステル交換反応して得られた DMTを、更に加水分解することにより得られた TA (4-CBA , p-TA, BA, HDT の合計は 1 ppm 以下、 MMT含有量は150ppm) を調製し、この回収TA 179質量部と、エチレングリコール95部とを予め、テレフタル酸のエチレングリコールエステルのオリゴマー 225質量部が滞留する重縮合反応槽内に、攪拌下、窒素雰囲気 で 255℃、常圧下に維持された条件下で、混合してスラリーを調製し、このスラリーを均一な供給速度で重縮合反応槽に供給して、大気圧下 275℃、4 時間でエステル化反応を行い、副生する水とエチレングリコールとは系外に除去しつつ、エステル化率が98%以上となるまで反応させ、重合度約 5 ~ 7 のオリゴマー体を調製した。

このエステル化反応で得られたオリゴマーのうち 225質量部を重縮合反応槽に移し、さらに重縮合触媒として、参考例 2 で調製した「TT- 6 触媒溶液」を0.45質量部を混合した。引き続き、系内の反応温度を 255から 290℃へ、又、反応圧力を大気圧から60Paへそれぞれ段階的に昇温及び減圧し、副生した水とエチレングリコールとを系外に除去しながら重縮合反応を行った。

重縮合反応の進行度、系内の攪拌翼への負荷をモニターしながらチェックし、所望の重合度に達した時点で、反応を終了した。この時の重縮合反応時間は、160分であった。その後、系内の反応物を溶液押出機の吐出口からストランド状に連続的に押し出し、冷却、カッティングして、約 3 mm角程度の粒状ペレットを作製した。

更に、得られたポリエステル樹脂を 180℃で乾燥後、溶融製膜工程に供してシート状に成形し、これを、90℃で縦 3.5倍、横 4.0倍の延伸倍率にて 2 軸延伸し、更に 200℃で熱固定して厚さ15 μ m の

フィルムを得た。

得られたポリエステル粒状ペレット及びポリエステルフイルムの特性を表4に示す。

[実施例24]

実施例23と同様にしてポリエステル樹脂を製造し、ポリエステルフイルムを製造した。但し、重縮合触媒として、「TT-6触媒溶液」の代りに、製造例3で調製した「TT-2触媒溶液」を用いた。この時の重縮合反応時間は、135分であった。得られたポリエステル粒状ペレット及びポリエステルフイルムの特性を表4に示す。

[実施例25]

実施例23と同様にしてポリエステル樹脂及びポリエステルフイルムを製造した。但し、「TT-2触媒溶液」の投入量を1.50部に変更した。この時の重縮合反応時間は、135分間であった。得られたポリエステル粒状ペレット及びポリエステルフイルムの特性を表4に示す。

[実施例26]

実施例23と同様にしてポリエステル樹脂及びポリエステルフイルムを製造した。但し、重縮合触媒として、製造例2で調製された「TB溶液」と「TP-1溶液」とを反応させることなく、「TB溶液」0.13質量部と、「TP-1溶液」0.39質量部と、をそれぞれ別々に、系内に投入した。この時の重縮合反応時間は、190分間であった。得られたポリエステル粒状ペレット及びポリエステルフイルムの特性を表4に示す。

表 4

	ポリエステルポリマー							フィルム特性				
	触媒種	$M_p/M_{Ti}$	$M_{Ti}+M_p$ (ミリモル%)	Sb化合物 ( $Sb_2O_3$ ) (ミリモル%)	IV	色調		延伸前 ヘーズ(%)	延伸後			熱安定性
						L 値	b 値		IV	色調 L 値	b 値	
実施例23	TT-6	5.6	33	—	0.620	79.0	3.2	0.1	0.580	80.0	3.7	0.03
実施例24	TT-2	1.8	14	—	0.620	81.0	3.9	0.2	0.580	80.0	4.4	0.04
実施例25	TT-6	1.9	44	—	0.520	81.0	7.1	0.5	0.550	83.0	9.5	0.07
実施例26	TB溶液 + TP1溶液	5.2	31	—	0.620	81.0	5.0	0.6	0.540	82.0	5.9	0.04

### [実施例27]

テレフタル酸ジメチル 100質量部とエチレングリコール70質量部の混合物と、テトラ-*n*-ブチルチタネート 0.009質量部とを、加圧反応が可能な SUS製容器に仕込み、この混合物を0.07MPa の加圧下に 140℃から 240℃に昇温しながらエステル交換反応させた後、この混合物にモノ-*n*-ブチルホスフェート 0.031質量部を添加して、エステル交換反応を終了させた。

この反応生成物を重合容器に移し、290℃まで昇温し、30Pa以下の高真空にて重縮合反応を行って、固有粘度が0.63であり、ジエチレングリコール含有量が 1.3質量%のポリエステル樹脂を得た。

得られたポリエステル樹脂を溶融造粒機によりチップ化し、乾燥した。次にこの乾燥したチップを溶融紡糸工程に供して、ヤーンカウントが 333dtex/36fil の未延伸繊維を作り、これを 4.0倍に延伸してヤーンカウントが 83.25dtex/36fil の延伸マルチフィラメントヤーンを得た。

測定結果を表 5 に示す。

### [実施例28]

実施例27と同様にしてポリエステル樹脂及びポリエステル繊維を製造した。但し、チタン化合物を上前参考例 5 の方法にて合成したトリメリット酸チタン 0.016質量部に変更した。測定結果を表 5 に示す。

### [実施例29～33、比較例17～22]

実施例29～33及び比較例17～22の各々において実施例27と同様にしてポリエステル樹脂及びポリエステル繊維を製造した。但し、チタン化合物及びリン化合物として表 5 に示す化合物を表 7 に示す添加量で用いた。測定結果を表 5 に示す。

### [実施例34]



実施例27と同様にしてポリエステル樹脂及びポリエステル繊維を製造した。但し、チタン化合物及びリン化合物を表7に示す化合物に変更し、それを表5に記載の添加量で用い、エステル交換反応終了後、20質量%酸化チタンのエチレングリコールスラリーを1.5質量部添加した。測定結果を表5に示す。

#### [実施例35]

実施例27と同様にしてポリエステル樹脂及びポリエステル繊維を製造した。但し、エステル交換反応終了後、得られた反応生成物中にペンタエリスリトールテトラエキス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕(チバスペシャリティーケミカルズ社製、商標：イルガノックス1010)0.02質量部を添加した。測定結果を表5に示す。

#### [比較例23]

テレフタル酸ジメチル100質量部とエチレングリコール70質量部の混合物と、テトラ-*n*-ブチルチタネート0.009質量部を、加圧反応が可能なSUS製容器中に仕込み、この混合物を、0.07MPaの加圧下に140℃から240℃に昇温しながらエステル交換反応させた後、得られた反応混合物にモノ-*n*-ブチルホスフェート0.031質量部を添加し、エステル交換反応を終了させた。

その後反応生成物に三酸化二アンチモン0.053質量部を添加し、混合物を重合容器に移し、290℃まで昇温し、30Pa以下の高真空にて重縮合反応を行って、固有粘度が0.63であり、ジエチレングリコール含有量が1.3質量%のポリエステルを製造した。このポリエステル樹脂を実施例27と同様の熔融紡糸、延伸工程に供してポリエステル繊維を製造した。測定結果を表5に示す。

表 5

	チタン化合物		リン化合物		Sb化合物 (Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) (ミリモル%)	M <sub>0</sub> /M <sub>Ti</sub>	M <sub>Ti</sub> +M <sub>0</sub> (ミリモル%)	酸化チタン (質量%)	酸化防止剤 (ppm)	IV (質量%)	DEG (質量%)	色調		型系特性			
	種類	含有量 (ミリモル%)	種類	含有量 (ミリモル%)								L	b	引張強度 (cN/dtex)	固有粘度	極限伸度 (%)	口金異物 高さ (μm)
実施例27	TBT	5	MBP	30	—	6	35	—	—	0.63	1.3	80	3	3.8	0.611	28	2
実施例28	TMT	5	MBP	30	—	6	35	—	—	0.63	1.3	79.5	2.8	3.8	0.612	27	1
実施例29	TMT	7	MBP	30	—	4.3	37	—	—	0.63	1.4	79	3	3.7	0.61	28	2
実施例30	TMT	5	MBP	20	—	4	25	—	—	0.63	1.3	79.5	2.3	3.6	0.613	27	1
実施例31	TMT	7	MBP	40	—	5.7	47	—	—	0.63	1.4	79	3.3	3.7	0.608	26	3
実施例32	TMT	5	PPA	30	—	6	35	—	—	0.63	1.3	80	4	3.8	0.611	29	2
実施例33	TMT	5	THEP	30	—	6	35	—	—	0.63	1.3	79.5	4.5	3.7	0.612	27	2
実施例34	TMT	5	MBP	20	—	4	25	0.3	—	0.63	1.1	75	7.5	3.7	0.611	28	1
実施例35	TMT	5	MBP	30	—	6	35	—	200	0.63	1.3	80.2	2	3.8	0.62	26	3
比較例17	TMT	20	MBP	50	—	2.5	70	—	—	0.63	1.7	77	13	3.9	0.607	26	4
比較例18	TMT	1.5	MBP	10	—	6.7	11.5	—	—	0.45	0.9	82	1	3	0.44	22	1
比較例19	TMT	5	MBP	5	—	1	10	—	—	0.63	1.3	77	11	3.9	0.608	28	2
比較例20	TMT	5	MBP	90	—	18	95	—	—	0.51	1.3	81	1	3.2	0.498	22	2
比較例21	TMT	7	MBP	100	—	14.3	107	—	—	0.54	1.4	78	2	3.1	0.529	23	3
比較例22	TMT	2	MBP	6	—	3.5	8	—	—	0.52	0.9	80	2	3.2	0.505	22	1
比較例23	TBT	5	MBP	30	31	6	35	—	—	0.63	1.3	70	2.5	3.9	0.622	29	51

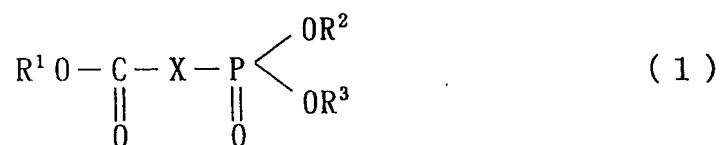
## 産業上の利用可能性

本発明に係るポリエステル樹脂の製造方法は、良好な透明性、色調、熱溶融安定性の高いポリエステル樹脂を、効率よく製造することを可能にするものであり、本発明のポリエステル樹脂、ポリエステル繊維、ポリエステルフィルム及びポリエステルボトル状成形体はいずれも良好な透明性と色調を有し、かつ実用上効率よく製造されるものである。

## 請 求 の 範 囲

1. 芳香族ジカルボン酸とエチレングリコールとのジエステルを

(1) チタンアルコキシド、及びチタンアルコキシドと芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物からなる群から選ばれた少なくとも1種を含むチタン化合物成分と、(2a) 下記一般式(1) :



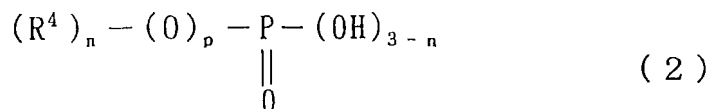
[但し、上記一般式(1)において $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ はそれぞれ互いに独立に、1～4個の炭素原子を含むアルキル基を表し、Xは $-\text{CH}_2-$ 基又は下記式(1a)の基 :



を表す]

により表される少なくとも1種の化合物を含むリン化合物成分との未反応混合物及び反応生成物、並びに

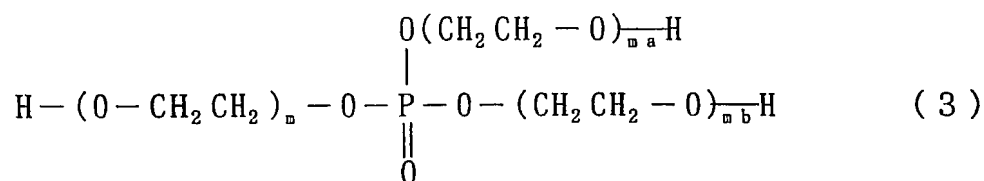
前記チタン化合物成分(1)と、(2b) 下記一般式(2)及び(3) :



[但し、上記式(2)において、 $\text{R}^4$ は2～18個の炭素原子を有するアルキル基又は6～20個の炭素原子を有するアリール基を表し、

n は 1 又は 2 の整数を表し、n が 1 のときは p は 0 又は 1 の整数を表し、n が 2 のときには p は 0 を表す]

及び



[但し、上記式 (3) において、m, ma 及び mb は、それぞれ互に独立に、1 又は 2 の整数を表す]

により表される少なくとも 1 種のリン化合物を含むリン化合物成分との未反応混合物、

から選ばれた少なくとも 1 種を含み、かつ下記式 (a), (b), (c) の要件:

$$2 \leq M_{Ti} \leq 15 \quad (a)$$

$$1 \leq (M_p / M_{Ti}) \leq 15 \quad (b)$$

$$10 \leq (M_{Ti} + M_p) \leq 100 \quad (c)$$

[但し、上記式 (a), (b), (c) において、 $M_{Ti}$  は、前記触媒系に含まれるチタン元素のミリモル量値の、前記ポリ (エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル) 中のエチレン芳香族ジカルボキシレートエステル繰り返し単位の総モル量値に対する比を表し、 $M_p$  は触媒系に含まれるリン元素のミリモル量値の、前記ポリ (エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル) 中のエチレン芳香族ジカルボキシレートエステル繰り返し単位のモル量値に対する比を表す] を満たす、触媒系の存在下に重縮合して、ポリ (エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル) を製造することを特徴とする、ポリ (エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル) 樹脂の製造方法。

2. 前記芳香族ジカルボン酸とエチレングリコールとのジエステルを、芳香族ジカルボン酸とエチレングリコールとのジエステル化

反応により製造することをさらに含む、請求の範囲第 1 項に記載のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法。

3. 前記芳香族ジカルボン酸とエチレングリコールとのジエステルを、芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと、エチレングリコールとのエステル交換反応により製造することをさらに含む、請求の範囲第 1 項に記載のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法。

4. 前記芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルとエチレングリコールとのエステル交換反応を、前記触媒系のうちの少なくとも未反応又は反応したチタン化合物成分（1）の存在下に行い、

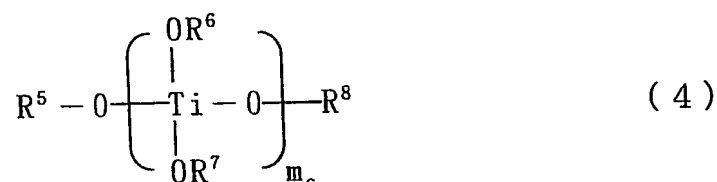
このエステル交換反応により得られた、芳香族ジカルボン酸とエチレングリコールとのジエステルを含有する反応混合物を、それに含まれる前記少なくとも未反応の、又は反応したチタン化合物成分（1）とともに、前記未反応の、又は反応したリン化合物成分（2 a）或は未反応のリン化合物成分（2 b）を含む触媒系の存在下に重縮合する、請求の範囲第 3 項に記載のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法。

5. 前記芳香族ジカルボン酸が、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、5-スルホイソフタル酸金属塩、及び 5-スルホイソフタル酸オニウム塩から選ばれる、請求の範囲第 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法。

6. 前記芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルが、ジメチルテレフタレート、ジメチルイソフタレート、ジメチルナフタレート、ジエチルテレフタレート、ジエチルイソフタレート、及びジエチルナフタレートから選ばれる、請求の範囲第 3 又は 4 項に記載のポ

リ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法。

7. 前記チタン化合物成分（1）用チタンアルコキシドが、下記一般式（4）：



〔但し、上記式（3）において、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  及び  $R^8$  は、それぞれ、互に独立に 2～10 個の炭素原子を有するアルキル基又はフェニル基を表し、 $m_c$  は 1～4 の整数を表す〕

により表されるチタン化合物から選ばれる、請求の範囲第 1 項に記載のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法。

8. 前記チタン化合物成分（1）用芳香族多価カルボン酸が、下記一般式（5）：



〔但し、上記式（5）中  $n_a$  は、2～4 の整数を表す〕

の化合物から選ばれる、請求の範囲第 1 項に記載のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法。

9. 前記エステル交換反応が、0.05～0.20MPa の加圧下に行われる、請求の範囲第 3 項に記載のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法。

10. 前記エステル交換反応に供される芳香族カルボン酸のジアルキルエステルがその全モル量の 80モル%以上のジメチルテレフタレートを含む、請求の範囲第 3 項に記載のポリ（エチレン芳香族ジカ

ルボキシレートエステル) 樹脂の製造方法。

11. 前記エステル交換反応に供される芳香族カルボン酸ジアルキルエステル全量の70モル%以上が、ポリアルキレンテレフタレート  
を解重合して回収されたテレフタル酸ジアルキルである、請求の範囲  
第3項に記載のポリ(エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル)  
樹脂の製造方法。

12. 前記回収テレフタル酸ジアルキルの2-ヒドロキシテレフタル酸の含有率が、2 ppm 以下にコントロールされる、請求の範囲第  
11項に記載のポリ(エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル)  
樹脂の製造方法。

13. 前記触媒系が、前記チタン化合物成分(1)と、リン化合物成分(2 a)又は(2 b)との未反応混合物からなり、

前記チタン化合物成分(1)の全量が、前記エステル交換反応の  
開始前又は開始の際に当該反応系中に添加され、

前記リン化合物成分(2 a)又は(2 b)の全量が、前記エステル  
交換反応により得られた反応系中に、その前記重縮合反応開始前  
又は開始時に添加される、請求の範囲第4項に記載のポリ(エチレ  
ン芳香族ジカルボキシレートエステル)樹脂の製造方法。

14. 前記触媒系が前記チタン化合物成分(1)とリン化合物成分  
(2 a)との反応生成物からなり、その全量が前記エステル交換反  
応の開始前又は開始のときに当該反応系中に添加され、

前記エステル交換反応の完了の後、その反応混合物が前記重縮合  
反応に供される、請求の範囲第4項に記載のポリ(エチレン芳香族  
ジカルボキシレートエステル)樹脂の製造方法。

15. 前記エステル交換反応において、前記チタン化合物成分(1)  
の1部分、又は前記チタン化合物成分(1)とリン化合物成分(2 a)  
との反応生成物の1部分、又は前記リン化合物成分(2 a)



の 1 部分が、当該反応系中に、反応前に添加され、残部が前記エステル交換反応の反応途中及び反応完了後、並びに前記重縮合反応の反応前及び反応途中の少なくとも 1 段階において当該反応系中に添加される、請求の範囲第 4 項に記載のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法。

16. 前記ジエステル化反応において、前記ジエステル化反応系中に、前記リン化合物成分（2 a）の全量が、その反応前に添加され、或は、前記リン化合物成分（2 a）の 1 部分が、前記ジエステル化反応前に添加され、その残りの部分が、前記ジエステル化反応の途中、及び反応の後、並びに前記重縮合反応の反応前、及び反応途中の少なくとも 1 段階において、当該反応系中に添加される、請求の範囲第 2 項に記載のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法。

17. 請求の範囲第 1 ～16 項のいずれか 1 項に記載のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法により製造されたポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂。

18. ヒンダートフェノール系酸化防止剤を、1 重量％以下の含有量で更に含む、請求の範囲第 17 項に記載のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂。

19. ポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂に含まれるアンチモン元素及びゲルマニウム元素の含有量が、それぞれ 5 / 1000 モル％以下にコントロールされる、請求の範囲第 1 項に記載のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂の製造方法。

20. 請求の範囲第 17 ～19 項のいずれか 1 項に記載のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂を含むポリエステル繊維。

21. 前記ポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂が、ポリエチレンテレフタレートの主成分として含む、請求の範囲第20項に記載のポリエステル繊維。

22. 請求の範囲第17～19項のいずれか1項に記載のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂を含むポリエステルフィルム。

23. 前記のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂がポリエチレンテレフタレートの主成分として含む、請求の範囲第22項に記載のポリエステルフィルム。

24. 請求の範囲第17～19項のいずれか1項に記載のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂を含むボトル状ポリエステル成形体。

25. 前記のポリ（エチレン芳香族ジカルボキシレートエステル）樹脂が、ポリエチレンテレフタレートの主成分として含む、請求の範囲第24項に記載のボトル状ポリエステル成形体。

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C08G63/87, C08J5/00, D01F6/62

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C08G63/00-63/91

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2002	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-319370 A (Teijin Ltd.), 21 November, 2000 (21.11.00), Column 1, lines 2 to 23 (Family: none)	1-25

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
12 November, 2002 (12.11.02)

Date of mailing of the international search report  
26 November, 2002 (26.11.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08G 63/87、C08J 5/00、D01F 6/62

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08G 63/00- 63/91

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2002年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-319370 A (帝人株式会社) 2000. 11. 21、第1欄第2-23行 (ファミリーなし)	1-25

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 11. 02

国際調査報告の発送日

26.11.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡



4 J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

**JP2003293222**

**Title:**  
**HIGH-WHITENESS POLYESTER FIBER**

**Abstract:**  
**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a high-whiteness polyester fiber not getting dingy even under repeated laundering and/or ironing and retaining high-level whiteness for a long period.

JP2003293222

**Title:**  
**HIGH-WHITENESS POLYESTER FIBER**

**Abstract:**  
**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a high-whiteness polyester fiber not getting dingy even under repeated laundering and/or ironing and retaining high-level whiteness for a long period.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-293222  
(P2003-293222A)

(43) 公開日 平成15年10月15日 (2003. 10. 15)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	特許出願公開番号
D 0 1 F 6/92	3 0 3	D 0 1 F 6/92	3 0 3 A 4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/45		C 0 8 K 5/45	4 L 0 3 3
C 0 8 L 67/02		C 0 8 L 67/02	
D 0 1 F 6/62	3 0 6	D 0 1 F 6/62	3 0 6 E

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2002-98405 (P2002-98405)

(22) 出願日 平成14年4月1日 (2002. 4. 1)

(71) 出願人 000003001  
帝人株式会社  
大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号  
(72) 発明者 服部 啓次郎  
愛媛県松山市北吉田町7番地 帝人株式会  
社松山事業所内  
(72) 発明者 塚本 亮二  
愛媛県松山市北吉田町7番地 帝人株式会  
社松山事業所内  
(74) 代理人 100099678  
弁理士 三原 秀子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高白度ポリエステル繊維

(57) 【要約】

【課題】 繰返しの洗濯およびまたはアイロン掛けによつて黒ずみが発生せず、高いレベルの白度を長期にわたって保持できるポリエステル繊維を提供すること。

【解決手段】 アンチモン化合物を含まない重合触媒を用いて重縮合されたポリエステルからなり、420～460nmに最大蛍光強度を有する蛍光増白剤0.01～0.3重量%と、520～560nmに吸収ピークを有する染料0.1～10ppmとを原液配合により添加配合したことを特徴とする高白度ポリエステル繊維による。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アンチモン化合物を含まない重合触媒を用いて重縮合されたポリエステルからなり、420～460nmに最大蛍光強度を有する蛍光増白剤0.01～0.3重量%と、520～560nmに吸収ピークを有する染料0.1～10ppmとを原液配合により添加配合したことを特徴とする高白度ポリエステル繊維。

【請求項2】 繊維を筒編地として測定したカラーL・値とカラーb・値との差が98以上である請求項1記載の高白度ポリエステル繊維。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高白度ポリエステル繊維に関するものである。さらに詳しくは、繰返しの洗濯および／またはアイロン掛けによって黒ずみが発生せず、高いレベルの白度を長期にわたって保持するポリエステル繊維に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリエステル繊維は、物理的、化学的性質が優れているため、衣料用布帛素材として広く使用されているが、高い白度が要求される布帛用途では、ポリエステル固有の弱黄色を帯びる色調が問題となっている。この黄色味を打ち消し、ポリエステル繊維の白度を向上させるには、従来、蛍光染料（蛍光増白剤）により着色する方法あるいは特定の重合触媒を用いて色調を改善したポリエステルなどが提案されている。

【0003】例えば、特開平8-325846号公報には、420～460nmに最大蛍光強度を有する蛍光増白剤0.01～0.3重量%と、520～560nmに吸収ピークを有する染料0.1～10ppmとを原液配合により添加配合し、白度に優れたポリエステル繊維が開示されている。しかし、このポリエステル繊維からなる布帛に、繰返し洗濯および／またはアイロン掛けを施すと、徐々に布帛に黒ずみが発生し、白度が低下してくるという問題があった。

【0004】また、特開昭53-113893号公報にはチタン化合物を使用して重縮合し、特定量の蛍光剤と青色染料とを含有せしめ色調に優れたポリエステルを製造する方法が開示されている。この方法で製造されたポリエステル繊維からなる布帛は、確かに繰返し洗濯および／またはアイロン掛けによる黒ずみは少ないが、ポリエステル固有の黄色味色調がかなり残っており、高白度布帛用としてはなお不満足な色調レベルであるという課題が残っている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術を背景になされたもので、その目的は、繰返しの洗濯および／またはアイロン掛けによって黒ずみが発生せず、高いレベルの白度を長期にわたって保持するポリエステル繊維を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、上記課題は、アンチモン化合物を含まない重合触媒を用いて重縮合されたポリエステルからなり、420～460nmに最大蛍光強度を有する蛍光増白剤0.01～0.3重量%と、520～560nmに吸収ピークを有する染料0.1～10ppmとを原液配合により添加配合したことを特徴とする高白度ポリエステル繊維により達成されることが見出された。

【0007】

【発明の実施の形態】以下本発明の実施形態について詳細に説明する。本発明でいうポリエステルとは、主たる繰返し単位としてエチレンテレフタレートが85モル%以上、好ましくは95モル%以上からなるポリエステルである。テレフタル酸成分および／またはエチレンジリコール成分以外の成分を少量（通常は、テレフタル酸成分に対して20モル%以下）共重合したものであっても良い。かかるポリエステルの固有粘度（35℃のオルソクロロフェノール溶液を溶媒として使用し算出）は、通常衣料用布帛素材として使用されるポリエステルと同じ程度の固有粘度0.45～0.70のものが好ましい。また、かかるポリエステルには、後述の蛍光増白剤および染料以外に、従来ポリエステルに添加配合されている艶消し剤、制電剤、紫外線吸収剤、光安定剤等を、本発明の効果を阻害しない範囲で任意に添加配合しても良い。

【0008】本発明のポリエステルは、通常用いられているアンチモン化合物を実質的に含まない重合触媒を使用して重縮合したポリエステルであることが大切である。

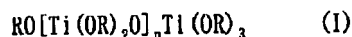
【0009】一般的に、ポリエステル布帛を繰返し洗濯および／またはアイロン掛けした場合、布帛が徐々に黒ずみを帯びて、白度が低下してくる（以下黒ずみと称する）。本発明者等はこの現象を鋭意解析し、黒ずみの主たる原因は、外部からの汚染物質等の付着によるのではなく、繊維表面へのポリエステル内部からの汚染物質析出であることを見出した。繊維表面に析出した汚染物質を化学分析した結果、その成分はアンチモンが主体であることを突き止め、前述のアンチモン化合物を実質的に含まない重合触媒を使用して重縮合したポリエステルに到達した。

【0010】アンチモンを含まない重合触媒としては、ポリエステルの重縮合触媒として一般的なチタン化合物、例えば、酢酸チタンやテトラ-n-ブトキシチタンなどを挙げることができる。特に望ましいのは、下記一般式（I）で表わされる化合物、もしくは一般式（I）で表わされる化合物と下記一般式（II）で表わされる芳香族多価カルボン酸またはその無水物とを反応させた生成物である。



【0011】

【化1】



【0012】〔上記式中、Rはアルキル基および／またはフェニル基を示し、nは0～2の整数を示す。〕

【0013】

【化2】

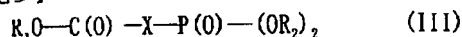


【0014】〔上記式中、nは2～4の整数を表わす〕  
一般式(I)で表わされる化合物としては、Rがアルキル基および／またはフェニル基であれば特に限定されないが、テトラアルキル(またはフェニル)チタネート、ヘキサアルキル(またはフェニル)ジチタネート、オクタアルキル(またはフェニル)トリチタネートがあげられ、特にテトラアルキルチタネートが好ましい。具体的には、テトライソプロポキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラフェノキシチタンなどが好ましく用いられる。また、かかるチタン化合物として反応させる一般式(II)で表される芳香族多価カルボン酸またはその無水物としては、フタル酸、トリメリット酸、ヘミメリット酸、ピロメリット酸およびこれらの無水物が好ましく用いられる。上記チタン化合物と芳香族多価カルボン酸またはその無水物とを反応させる場合には、溶媒に芳香族多価カルボン酸またはその無水物の一部とを溶解し、これにチタン化合物を滴下し、0～200℃の温度で30分以上反応させれば良い。

【0015】また、ポリエステルを重縮合工程で上記チタン化合物とともに用いられるリン化合物として、リン酸、亜リン酸、ホスホン酸、ホスホネート化合物及びそれらの誘導体等があげられる。これらは単独で使用してもよく、また二種以上併用してもよい。本発明のポリエステルの製造に際しては、これらのリン化合物中、特に下記一般式(III)で表されるホスホネート化合物が好ましい。

【0016】

【化3】



【0017】〔上記式中、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は、同じかまたは異なっていて良く、かつ炭素数原子数1～4のアルキル基を示し、Xは、-CH<sub>2</sub>-または-CH(Y)を示す(Yは、ベンゼン環を示す)〕

上述のホスホネート化合物としては、ホスホン酸のジメチル、ジエチル、ジプロピルおよびジブチルエステルが挙げられ、具体的にはカルボメトキシメタンホスホン酸、カルボエトキシメタンホスホン酸、カルボプロポキシメタンホスホン酸、カルボブトキシメタンホスホン酸、カルボメトキシ-ホスホノ-フェニル酢酸、カル

ボエトキシ-ホスホノ-フェニル酢酸、カルボプロポキシ-ホスホノ-フェニル酢酸、カルボブトキシ-ホスホノ-フェニル酢酸等が挙げられる。

【0018】本発明においては、このようなチタン化合物を重合触媒とし、リン化合物を安定剤として、ポリエステル中に可溶なチタン化合物が全ジカルボン酸成分に対し、チタン元素として2～15ミリモル%含有され、かつポリエステル中のチタン元素とリン元素が下記式(1)および／または(2)を満足するように重縮合したポリエステルを使用するのが好ましい。

$$2 \leq \text{P} / \text{Ti} \leq 15 \quad (1)$$

$$10 \leq \text{Ti} + \text{P} \leq 100 \quad (2)$$

(上記式中、Tiはポリエステル中に含有されるポリエステル可溶チタン化合物のチタン元素の濃度(ミリモル%)、Pはポリエステル中に含有されるリン化合物のリン元素の濃度(ミリモル%)を示す。)

前述の式(1)の(P/Ti)が2未満の場合、色相が著しく黄味を帯び高白度ポリエステル繊維が得られなくなることが多い。また、(P/Ti)が15を超えるとポリエステルの重合反応性が大幅に低下し、目的の固有粘度のポリエステルを得ることができない。なお、(P/Ti)は3～12の範囲、さらには4～10の範囲がより好ましい。一方、前述の式(2)の(Ti+P)が10に満たない場合は、ポリエステルの重合反応性が大幅に低下し、高白度ポリエステル繊維として実用に耐えるレベルの固有粘度のポリエステルを得ることができない。また、(Ti+P)が100を超える場合は、ポリエステルの溶融紡糸時に紡糸口周辺に異物が蓄積し、紡糸断糸が多くなることがある。なお、(Ti+P)は15～85の範囲、さらには20～70の範囲がより好ましい。

【0019】このような、アンチモン化合物を含まない重合触媒を用いて重縮合され、かつチタン元素およびリン元素の含有濃度が特定の範囲に限定されたポリエステルは、通常のポリエステルに比較して、それ自体黄色傾向が少なく、白度が大幅に向上している。従って、該ポリエステルに、後述の特定波長に最大蛍光強度を有する蛍光増白剤および吸収ピークを有する染料を各々特定量含有せしめることにより、高いレベルの白度を長期にわたって保持する高白度ポリエステル繊維を得ることができる。なお、ここでいう高白度とは、繊維を筒編地として測定したカラーL\*値とカラーb\*値との差(以下(L\*-b\*)値と称する)が98以上の色調をいう。(L\*-b\*)値が98未満のポリエステル繊維は高白度布帛用として好ましくない。

【0020】すなわち、該ポリエステルに、420～460nmに最大蛍光強度を有する蛍光増白剤0.01～0.3重量%と、520～560nmに吸収ピークを有する染料0.1～1.0ppmとを原液配合によって含有せしめることにより、(L\*-b\*)値が98以上の高白

度ポリエステル繊維が得られる。

【0021】本発明において、原液配合によりポリエステル繊維に添加配合する蛍光増白剤は、420～460 nmに最大蛍光強度を有していることが必要であり、最大蛍光強度がこの範囲外では、十分な白度が得られない。かかる蛍光増白剤としては、例えば、ユビテックスOB〔2, 5-ビス(5'-tert-ブチルベンゾオキソゾル(2))チオフェン、チバガイギー社製〕、OB-1〔4, 4'-ビス(ベンゾオキサゾール-2-イル)スチルベン、イーストマンコダック社製〕等を挙げることができ、なかでも、OB-1が好ましい。

【0022】上記蛍光増白剤の配合量はポリエステル繊維に対して0.01～0.3重量%とする必要があり、特に、0.05～0.2重量%とすることが好ましい。蛍光増白剤の配合量が0.01重量%未満の場合には、増白効果が不十分であり、ポリエステル繊維の黄色味を消すことができない。一方、0.3重量%を越えて配合した場合には、濃度消光現象を起こし、逆に黄色味が増加して、増白性能が低下するので不適當である。

【0023】本発明においては、上記蛍光増白剤に加えて、520～560 nmに吸収ピークを有する染料を0.1～10 ppm配合することが肝要であり、本発明のポリエステル繊維が、従来にない著しい白度の向上を示すのは、後述するように上記蛍光増白剤と上記染料が同時にポリエステル中に存在することによる相乗効果のためである。上記染料は、520～560 nmに吸収ピークを有していることが必要であり、吸収ピークがこの範囲外では、上記蛍光増白剤との相乗効果が認められず、十分な白度が得られない。かかる520～560 nmに吸収ピークを有する染料としては、例えば、CI Solvent Red 121、CI Solvent Red 151、Sumiplast Red 3 Bなどを挙げることができ、なかでも、CI Solvent Red 121が好ましく用いられる。上記染料の配合量は、ポリエステル繊維に対して0.1～10 ppmとする必要があり、特に、0.5～5 ppmとすることが好ましい。上記染料の配合量が0.1 ppm未満では、蛍光増白剤との相乗効果による白度向上効果が不十分であり、10 ppmを越えて配合した場合には、赤味が目立つようになり、満足できる白度が得られなくなるため不適當である。

【0024】上記蛍光増白剤および染料をポリエステル中に添加配合するには、特別な方法を採用する必要はなく、例えばポリエステルの重合工程で加える方法、蛍光増白剤と染料をマスターバッチ化した後、ベースポリエステルと混練する方法、蛍光増白剤と染料を液状ポリエステルとあらかじめ混合した液状改質剤を紡糸直前の溶融ポリエステル流中に計量しながら注入添加する方法等が用いられる。なかでも、添加剤の取扱性や多品種少量生産対応を考慮すると、マスターバッチを用いる方法が

好ましい。以上のように蛍光増白剤および染料を原液配合したポリエステルの繊維化するには、常法により乾燥、溶融紡糸、延伸、熱処理すればよい。なお、紡糸後巻き取ることなく、連続して延伸を行うスピンドロー(直延)方式で製糸しても良い。また、2000 m/min～4000 m/minで紡糸巻き取りして、延伸と同時に仮燃を行う延伸仮燃加工方式で仮燃加工糸としても良い。

【0025】本発明の高白度ポリエステル繊維の断面形状は特に限定されるものではなく、本発明の効果を損なわない範囲であれば、丸断面繊維、異形断面繊維、中空繊維のいずれであっても良い。

【0026】かくして得られた高白度ポリエステル繊維は、繰返し洗濯および/またはアイロン掛けによっても黒ずみが発生せず、高白度( $L^*$ - $b^*$ )値98以上)を長期にわたって保持する性能を有している。

【0027】

【実施例】以下、実施例により、本発明を更に具体的に説明する。なお、実施例における各項目は次の方法で測定した。

(1) 固有粘度

オルソクロロフェノールを溶媒として使用し35℃で測定した。

(2)  $L^*$ 、 $b^*$ 値、( $L^*$ - $b^*$ )値

ポリエステル繊維を12ゲージ丸編機で30 cm長の筒編みとし、マクベス社製カラー測定装置(Macbeth COLOR-EYE)を用い、 $L^*$ 値、 $b^*$ 値を測定し、その差を処理前の( $L^*$ - $b^*$ )値とした。測定後の筒編時を下記条件で繰返し50回洗濯およびアイロン掛けを行った後、 $L^*$ 値、 $b^*$ 値を測定し、その差を処理後の( $L^*$ - $b^*$ )値とした。

(繰返し洗濯) JIS 0844 A-1の条件で洗い、水洗、脱水および乾燥を実施した。

(アイロン掛け) 上記洗濯実施毎に、JIS L-0850 B法の条件で実施した。

【0028】[実施例1] テレフタル酸ジメチル100部とエチレングリコール70部の混合物に、テトラ-*n*-ブチルチタネート0.009部を加圧反応が可能なSUS製容器に仕込み、0.07 MPaの加圧を行い140℃から240℃に昇温しながらエステル交換反応させた後、トリエチルホスホノアセテート0.04部を添加し、エステル交換反応を終了させた。その後反応生成物を重合容器に移し、290℃まで昇温し、30 Pa以下の高真空にて重縮合反応を行って、固有粘度0.60であるポリエステルを得、ペレット状に裁断しポリエステルペレットとした。なお、このポリエステル中のチタン元素濃度( $Ti$ )およびリン元素濃度( $P$ )は、 $P/Ti=6$ 、 $Ti+P=35 \text{ mmol}\%$ の範囲であった。

【0029】得られたポリエステルペレット97重量部と、該ポリエステルペレット96.7重量部、OB-1

(イーストマンコダック社製、440nmに最大蛍光強度を有する蛍光増白剤) 3.3重量部、CI Solvent Red 121 (540nmに吸収ピークを有する染料) 83ppmからなるポリエステル組成物(マスターペレット) 3.0重量部とを攪拌混合後、160℃で乾燥し、スクリュウ式押出機を装備した熔融紡糸設備で熔融し、290℃に保たれたスピンドックを通し、孔径0.3mmの吐出孔を48個穿設した紡糸口金より吐出し、冷却・固化後、油剤を付与して、1200m/分の速度で引き取った。得られた未延伸糸を常法により3.3倍に延伸し、熱セットして、167dtex/48フィラメントのポリエステル繊維を得た。該ポリエステル繊維中のOB-1およびCI Solvent

Red 121の含有量を表1に示す。

【0030】該ポリエステル繊維を12ゲージ丸編機で30cm長の筒編みとし、L\*値、b\*値(L\*-b\*)値を測定した結果、表1に示すように(L\*-b\*)値は101.9であった。また、該筒編地を上記(繰返し洗濯および(アイロン掛け)の条件で繰返し洗濯およびアイロン掛けを行った後L\*値、b\*値(L\*-b\*)値を測定した結果、表1に示すように、(L\*-b\*)値は100.4であり、高白度が維持されていた。

【0031】

【表1】

	蛍光増白剤 <sup>*1)</sup> 含有量(重量%)	染料 <sup>*2)</sup> 含有量 (ppm)	処理前 (L*-b*)値	処理後 (L*-b*)値
実施例1	0.10	2.5	101.9	100.4
比較例1	0.10	2.5	100.8	85.4
実施例2	0.02	2.5	99.3	100.2
実施例3	0.28	2.5	103.1	103.4
実施例4	0.10	0.20	99.7	99.5
実施例5	0.10	9.0	102.4	101.3
比較例2	0.004	2.5	91.2	91.0
比較例3	0.32	2.5	89.7	84.5
比較例4	0.10	0.04	90.3	89.3
比較例5	0.10	11.0	85.2	84.3

\*1) OB-1(440nmに最大蛍光強度を有する蛍光増白剤)

\*2) CI Solvent Red 121(540nmに吸収ピークを有する染料)

【0032】[比較例1]テレフタル酸ジメチル100部とエチレングリコール70部の混合物に、テトラ-n-ブチルチタネート0.009部を加圧反応可能なSUS製容器に仕込み、0.07MPaの加圧を行い140℃から240℃に昇温しながらエステル交換反応させた後、トリエチルホスホノアセテート0.04部を添加し、エステル交換反応を終了させた。その後反応生成物に三酸化二アンチモン0.053部添加し、混合物を重合容器に移し、290℃まで昇温し、30Pa以下の高真空にて重縮合反応を行って、固有粘度0.60であるポリエステルを得、ペレット状に裁断しポリエステルペレットとした。なお、このポリエステル中のチタン元素濃度(Ti)およびリン元素濃度(P)は、 $P/Ti=6$ 、 $Ti+P=35\text{mmol}\%$ の範囲であり、アンチモン化合物( $Sb_2O_3$ として)の含有量は30mmol%であった。

【0033】得られたポリエステルペレットを用い実施例1と同じ方法、条件でポリエステル繊維を作成し、筒編みとし、L\*値、b\*値(L\*-b\*)値を測定した。さらに上記の条件で繰返し洗濯およびアイロン掛けを行った後L\*値、b\*値(L\*-b\*)値を測定した。表1から明らかなように、処理前は高い白度であつた。

本比較例におけるポリエステル繊維筒編みは、繰返し洗濯およびアイロン掛け後、その白度(L\*-b\*)値が98以下に低下した。

【0034】[実施例2～5、比較例2～5]ポリエステル繊維中のOB-1およびCI Solvent Redの含有量をおの表1に示す含有量とする以外は実施例1と同じ方法、条件でポリエステル繊維を作成し、筒編みとし、L\*値、b\*値(L\*-b\*)値を測定した。さらに上記(繰返し洗濯および(アイロン掛け)の条件で繰返し洗濯およびアイロン掛けを行った後L\*値、b\*値(L\*-b\*)値を測定した。

【0035】表1から明らかなように、OB-1あるいはCI Solvent Redの含有量が本発明の範囲を外れる比較例2～5においては、処理前および処理後の(L\*-b\*)値が98未満であり、高白度ポリエステル繊維として使用できる品位ではなかった。

【0036】

【発明の効果】本発明によれば、繰返しの洗濯および/またはアイロン掛けによって黒ずみが発生せず、高いレベルの白度を長期にわたって保持するポリエステル繊維を提供することができる。

!(6) 003-293222 (P2003-293222A)

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 CF051 EV306 FD096 FD097  
GK01  
4L035 BB91 GG02 GG03 JJ21 JJ28

WO9213119

**Title:**  
**PREPARING POLYESTER FINE FILAMENTS**

**Abstract:**  
Polyester fine filaments having excellent mechanical quality and uniformity, and preferably with a balance of good dyeability and shrinkage, are prepared by a simplified direct spin-orientation process by selection of polymer viscosity and spinning conditions.



## INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

<b>(51) International Patent Classification 5 :</b>  D01F 6/62	<b>A1</b>	<b>(11) International Publication Number:</b> WO 92/13119 <b>(43) International Publication Date:</b> 6 August 1992 (06.08.92)
<b>(21) International Application Number:</b> PCT/US92/00359 <b>(22) International Filing Date:</b> 29 January 1992 (29.01.92)  <b>(30) Priority data:</b> 647,371 29 January 1991 (29.01.91) US 647,381 29 January 1991 (29.01.91) US  <b>(71) Applicant:</b> E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY [US/US]; 1007 Market Street, Wilmington, DE 19898 (US).  <b>(72) Inventors:</b> COLLINS, Robert, James ; 838 Everetts Creek Drive, Wilmington, NC 28405 (US). FRANKFORT, Hans, Rudolf, Edward ; 28B Courtney Square Apartments, Greenville, NC 27858 (US). JOHNSON, Stephen, Buckner ; 218 Williams Road, Wilmington, NC 28403 (US). KNOX, Benjamin, Hughes ; 40 Oregon Road, Wilmington, DE 19808 (US). MOST, Elmer, Edwin, Jr. ; 1220 Stockton Road, Kinston, NC 28501 (US).	<b>(74) Agent:</b> HIGGS, W., Victor; E.I. du Pont de nemours and Company, Legal/Patent Records Center, 1007 Market Street, Wilmington, DE 19898 (US).  <b>(81) Designated States:</b> AT (European patent), AU, BE (European patent), BR, CA, CH (European patent), DE (European patent), DK (European patent), ES (European patent), FR (European patent), GB (European patent), GR (European patent), IT (European patent), JP, KR, LU (European patent), MC (European patent), NL (European patent), SE (European patent).  <b>Published</b> <i>With international search report.</i> <i>Before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of the receipt of amendments.</i>	
<b>(54) Title:</b> PREPARING POLYESTER FINE FILAMENTS  <b>(57) Abstract</b>  Polyester fine filaments having excellent mechanical quality and uniformity, and preferably with a balance of good dyeability and shrinkage, are prepared by a simplified direct spin-orientation process by selection of polymer viscosity and spinning conditions.		

**FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY**

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AT	Austria	FI	Finland	ML	Mali
AU	Australia	FR	France	MN	Mongolia
BB	Barbados	GA	Gabon	MR	Mauritania
BE	Belgium	GB	United Kingdom	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NI	Netherlands
BG	Bulgaria	GR	Greece	NO	Norway
BJ	Benin	HU	Hungary	PL	Poland
BR	Brazil	IE	Ireland	RO	Romania
CA	Canada	IT	Italy	RU	Russian Federation
CF	Central African Republic	JP	Japan	SD	Sudan
CG	Congo	KP	Democratic People's Republic of Korea	SE	Sweden
CH	Switzerland	KR	Republic of Korea	SN	Senegal
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CM	Cameroon	LK	Sri Lanka	TD	Chad
CS	Czechoslovakia	LU	Luxembourg	TG	Togo
DE	Germany	MC	Monaco	US	United States of America
DK	Denmark	MG	Madagascar		
ES	Spain				

GB769220

**Title:**  
**Polyglycol terephthalates**

**Abstract:**

In the manufacture of filament-forming phthalate polyglycol terephthalates by heating a glycol ester of terephthalic acid in presence of a metal-containing polymerization catalyst, colour formation is inhibited by effecting polymerization in presence of a phosphoric acid, an alkyl phosphate, a hydroxyalkyl phosphate or an aryl phosphate. The glycol ester is preferably made by heating a dialkyl terephthalate with the glycol in presence of an ester-interchange catalyst. Specified glycols are those of formula  $\text{OH}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$  where  $n=2-10$  and polyethylene glycols of molecular weight 106-6000. Part of the terephthalic acid may be replaced by isophthalic, hexahydroterephthalic, tribenzoic, adipic, azelaic, naphthalic or 2,5-dimethylterephthalic acids or by bis-p-carboxyphenoxyethane. In examples, dimethyl terephthalate and ethylene glycol were heated in presence of a catalyst and after no more methanol was evolved the glycol terephthalate was added to a polymerization vessel, the phosphorus compound added and the whole heated under reduced pressure, the catalyst combination being (1) zinc acetate, tetraisopropyl titanate and tri-(2-hydroxyethyl) phosphate. (2) Magnesium acetate, antimony trioxide and trihexyl phosphate. (3) Zinc acetate, lithium hydride, antimony trioxide and trihexyl phosphate. (4) Lithium hydride, lead monoxide and triphenyl phosphate. (5) Magnesium formate, lead monoxide, antimony trioxide and tributyl phosphate. (6) Lanthanum acetate, antimony trioxide and phosphoric acid or triethyl phosphate. (7) Manganous acetate, antimony trioxide and tricresyl phosphate or phosphoric acid. (8) Calcium acetate monohydrate and phosphoric acid. (9) Manganous acetate, antimony trioxide and tricresyl phosphate. (10) Zinc acetate dihydrate, tetraisopropyl titanate and tri-(2-hydroxyethyl) phosphate. Phosphoric compounds referred to in addition to those exemplified are tri-isopropyl-, triamyl- and tributyl-phosphates; also diphenyl ethyl phosphate, diphenyl phosphate, dibutyl phenyl phosphate, tri-(3-hydroxypropyl) phosphate, dibutyl hydrogen phosphate and phenyl dihydrogen phosphate. Specification 578,079, [Group IV], is referred to.



# PATENT SPECIFICATION

769,220



Date of Application and filing Complete

Specification: Sept. 10, 1954.

No. 26260/54

Application made in United States of America on Sept. 30, 1953.

Application made in United States of America on Sept. 30, 1953.

Complete Specification Published: March 6, 1957.

Index at acceptance:—Class 2(5), R3D(1:2:4:6).

International Classification:—C08g.

## COMPLETE SPECIFICATION

### Polyglycol Terephthalates

We, E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY, a Corporation organized and existing under the laws of the State of Delaware, United States of America, located at 5 Wilmington 98, State of Delaware, United States of America, do hereby declare the invention, for which we pray that a patent may be granted to us, and the method by which it is to be performed, to be particularly described in and by the following statement:—

This invention relates to an improved method for the preparation of polymeric esters and more particularly to the preparation of polymeric glycol terephthalates.

15 A novel class of fiber- and film-forming polymers consisting of polyesters of terephthalic acid and polymethylene glycols containing from 2 to 10 carbon atoms is disclosed in British Patent Specification No. 20 578,079. A commercially important example of this class is polyethylene terephthalate, which is prepared by carrying out an ester interchange reaction between ethylene glycol and dimethyl terephthalate (DMT) followed 25 by polymerization at elevated temperatures and reduced pressures. In effecting these ester interchange and polymerization reactions various catalytic agents have been employed to accelerate the rate of reaction. 30 However, the use of catalytic systems in polymer preparation has also been attended by the development of color in the polymer, the extent of color formation being dependent on the particular nature of the catalyst. A process for retarding the formation of color during polymerization without seriously impairing catalytic activity would be of great importance in preparing polyethylene terephthalate for many commercial uses, and this 40 applies especially to textile uses, for which colorless or white fibers are greatly desired. Even more desirable is a polymerization in which colorless products are produced at rates even faster than heretofore attained. 45 An object of this invention is the provision of a process for producing polymeric esters rapidly. A further object is the pro-

duction in a rapid manner of such esters which are substantially free of color. Other objects appear hereinafter.

The invention consists in a process for the production of polyglycol terephthalates which comprises heating a substantially monomeric glycol ester of terephthalic acid in the presence of a metal-containing polymerization catalyst and a phosphorus compound selected from the group consisting of phosphoric acid, alkyl phosphates, hydroxy-alkylphosphates and aryl phosphates under reduced pressure until a filament-forming 60 polymer is produced.

The invention may be carried out by reacting one or more glycols and terephthalic acid or an ester thereof in an esterification or ester interchange reaction to produce a glycol 65 terephthalate. This ester compound is in substantially monomeric form and is exemplified by the reaction product of ethylene glycol and dimethyl terephthalate, namely, bis-(2-hydroxyethyl) terephthalate. 70

The monomer may be formed by an ester interchange or other esterification reaction. The esterification may be effected in the presence of an esterification catalyst. The esterification and polymerization catalysts 75 may be the same but preferably are different, and, if different, may be added immediately before each respective reaction. If the catalysts are the same, the addition of a single amount of it may occur prior to the first 80 step. In addition to the aforementioned catalysts and in accordance with our invention, the phosphorus compound which modifies the color is added, preferably immediately before the polymerization step, 85 although earlier addition will still effect color modification while perhaps slowing down the esterification reaction.

Polymerization is conducted by heating at elevated temperature under reduced pressure 90 to remove the volatile material produced which is chiefly the glycol used, being ethylene glycol if bis-(2-hydroxyethyl) terephthalate is being polymerized. The modifiers

of this invention operate with the wide variety of catalysts used in the preparation of glycol terephthalate polymers, and by use of the modifiers of this invention substantially colorless polymers are produced at good reaction rates.

The following examples illustrate the principles and practice of this invention and are given for illustrative purposes only. All parts and percentages are by weight unless otherwise specified.

#### EXAMPLE 1

The results of a series of experiments on the preparation of polyethylene terephthalate are recorded in Table I. In each case the reaction was carried out in the following manner: 50 parts of dimethyl terephthalate and 50 parts of ethylene glycol were placed in a flask together with the amount of catalyst indicated in the table (percentages calculated on the basis of anhydrous compounds). The flask was fitted with a condenser and heated at atmospheric pressure, whereupon the mixture began to evolve methanol in the range 160-180°C., the temperature depending on the catalyst and its concentration. Heating was continued at such a rate that continuous gentle ebullition was maintained until no further methanol was evolved, the final pot temperature being

about 220°C. in each case. The liquid was then introduced into a polymerization tube together with the indicated amount of modifier, and the mixture was heated at 275°C. under a vacuum of 0.5 to 1.0 mm. of mercury for the indicated length of time. A continuous stream of nitrogen was introduced through a capillary tube to agitate the mixture. At the end of the polymerization period the color of the molten polymer was compared visually with arbitrary color standards consisting of aqueous solutions of du Pont Pontamine Catechu 3 G dye according to the following system of color ratings:

- 0 = water.
- 1 = 0.00025 grams of dye per 100 ml of solution.
- 2 = twice as much dye as 1.
- 3 = three times as much dye as 1.
- 4 = four times as much dye as 1.
- 5 = etc.

This system of color standards was designed as a measure of the yellowish to brown range of colors generally encountered in the preparation of polyethylene terephthalate.

The intrinsic viscosity of the resulting polymer, a measure of the degree of polymerization, was determined in dilute solutions of the polymer in Fomal, which comprises 58.8 parts by weight of phenol and 41.2 parts by weight of trichlorophenol.

TABLE I.

	Catalyst	Mol % <sup>1</sup>	Modifier	Mol % <sup>1</sup>	Pm.T. <sup>2</sup>	I.V. <sup>3</sup>	Color	
65	1. Zinc Acetate	0.053	None	—	4	0.67	12	65
	Tetraisopropyl Titanate	0.007						
	Zinc Acetate	0.053	Tri-(2-hydroxyethyl) Phosphate	0.076	4	0.65	5	
70	Tetraisopropyl Titanate	0.007						70
	2. Magnesium Acetate	0.24	None	—	2	0.48	2	
	Antimony Trioxide	0.020						
	Magnesium Acetate	0.24	Trihexyl phosphate	0.125	2	0.42	1	
75	Antimony Trioxide	0.020						75
	3. Zinc Acetate	0.031	None	—	6	0.75	8	
	Lithium Hydride	0.122						
	Antimony Trioxide	0.020						
	Zinc Acetate	0.031	Trihexyl Phosphate	0.061	6	0.72	3	
80	Lithium Hydride	0.122						80
	Antimony Trioxide	0.020						
	4. Lithium Hydride	0.98	None	—	5	0.35	5	
	Lead Monoxide	0.017						
	Lithium Hydride	0.98	Triphenyl Phosphate	0.06	5	0.41	3-4	
85	Lead Monoxide	0.017						85

1. Based on DMT.

2. Polymerization time in hours.

3. Intrinsic Viscosity.

As shown in Table I in every instance when the phosphorus compound of this invention is used the polymer produced has much better color than a polymer produced under the same conditions but in the absence of modifier.

#### EXAMPLE 2

Table II given below lists the results ob-

tained in a series of autoclave preparations of polyethylene terephthalate. In each case 58 parts of dimethyl terephthalate, 40 parts of ethylene glycol and the indicated amount of catalyst were introduced into a stainless steel batch still equipped with a stirrer and a condenser. When the mixture was heated methanol evolved, the reaction requir-

ing from 2.5 to 4 hours depending on the catalyst and its concentration. The resulting material was transferred to a stainless steel autoclave equipped with a stainless steel stirrer, and the modifier was added in the indicated amount. The reaction mixture was heated to 275°C. and the autoclave was evacuated gradually through an ice trap and

a dry ice trap to an absolute pressure of about 0.5 mm. of mercury. After polymerization at this full vacuum for the indicated period of time, the polymer was withdrawn and the molten polymer was compared with the previously described arbitrary color standards.

15

TABLE II.

	Catalyst	Mol % <sup>1</sup>	Modifier	Mol % <sup>1</sup>	Pm.T. <sup>2</sup>	I.V. <sup>3</sup>	Color
	1. Magnesium Formate	0.052	None	—	3	0.63	7
	Lead Monoxide	0.009					
20	Antimony Trioxide	0.020					20
	Magnesium Formate	0.052	Tributyl Phosphate	0.06	5	0.65	4
	Lead Monoxide	0.009					
	Antimony Trioxide	0.020					
25	2. Lanthanum Acetate	0.023	None	—	5	0.67	4
	Antimony Trioxide	0.020					25
	Lanthanum Acetate	0.034	Phosphoric Acid	0.095	6	0.66	2
	Antimony Trioxide	0.033					
	Lanthanum Acetate	0.034	Triethyl Phosphate	0.032	6	0.64	1
	Antimony Trioxide	0.020					
30	3. Manganous Acetate	0.040	None	—	4	0.64	9
	Antimony Trioxide	0.020					30
	Manganous Acetate	0.040	Tricresyl Phosphate	0.040	8	0.64	1
	Antimony Trioxide	0.020					
	Manganous Acetate	0.040	Phosphoric Acid	0.065	8	0.68	2
35	Antimony Trioxide	0.020					35

1. Based on DMT.

2. Polymerization time in hours.

3. Intrinsic Viscosity.

Here again, when a modifier of this invention was used, higher quality polymer was obtained. The results in Tables I and II show that phosphoric acid and its esters are useful in producing white or colorless polyethylene terephthalates. Frequently, when some catalyst systems, such as those containing compounds of antimony, lead or arsenic, are used with other additives a grayish cast to the polymer appears. This grayish color is believed to be caused by the reduction of the metallic ions to the metal. A distinct advantage of the modifiers of this invention lies in the fact that there is no such effect, and the polymers produced are entirely free from the grayish color when the phosphoric acid or esters are used with the above-mentioned catalysts.

## EXAMPLE 3

Ninety parts of ethylene glycol was heated with 28.1 parts of dimethyl terephthalate and about 0.073 part calcium acetate monohydrate until the theoretical quantity of methanol (9.25 parts) had been removed. The resulting mixture was dissolved in water, heated to 80°C., filtered, and cooled to 50°C., whereupon crystals were obtained. The crystals were filtered off and recrystallized from water twice. Of the resulting catalyst-free bis-(2-hydroxyethyl) terephthalate 4.4 parts was placed in a vapor-jacketed glass vessel equipped with a clean stainless steel stirrer. The ester was heated for 6.5 hours at 283°C. under nitrogen at atmospheric pressure with

continuous agitation by the steel stirrer at 100 r.p.m. The resulting liquid had a color of 3 units when compared with the previously described standards. In a second experiment in which 0.14 mol % of phosphoric acid was added to the ester, only 1 unit of color was developed under the same conditions.

Phosphoric acid and its esters also are useful in inhibiting color formation resulting from adventitious catalysis by metallic impurities which might be encountered in commercial practice wherever metallic reaction vessels are used. The surprising ease with which such contamination may occur is illustrated by this example.

In order to obtain the full effect of the modifier, it should be added to the reaction mixture early during the polymerization step, or preferably before polymerization has begun. As shown in the following examples 4 and 5 one function of the inhibitor is to prevent or retard the development of color; when added late in the polymerization step however the inhibitor appears to have little or no effect on color which has already appeared.

## EXAMPLE 4

Polyethylene terephthalate was prepared 100 in an autoclave following the procedure of Example 2. The catalyst was 0.062 mol % manganous acetate and 0.027 mol % antimony trioxide; no modifier was used. After 3 hours at full vacuum the polymer had developed 7 units of color as compared with

the color standards, and the intrinsic viscosity was 0.67. In another autoclave run the same catalyst system was used, but 0.060 mol % of tricresyl phosphate was added to the reaction mixture after the ester exchange step and before polymerization had begun. The polymer developed 3 units of color after 4.5 hours at full vacuum, and the intrinsic viscosity was 0.65. In a third experiment the mixture was allowed to polymerize under full vacuum for 2 hours without a modifier; 0.060 mol % of tricresyl phosphate was then added and polymerization under full vacuum was continued for 45 minutes. The color of the molten polymer was 8 units, and the intrinsic viscosity was 0.65.

Although the modifiers of this invention must be added to the reaction mixture before polymerization has proceeded to any great extent, it is not necessary that they be present during the ester exchange step to obtain the desired high quality polymer. In fact, it will generally be desirable to omit the modifier during ester exchange when reaction time is a factor, since phosphorus compounds retard the rate of ester exchange. In commercial practice it is desirable to carry out the ester exchange reaction continuously under essentially constant temperature conditions; in such a continuous process the inhibitory effect of phosphorus compounds on the exchange rate is especially serious since a much larger reaction vessel will be required to maintain a given withdrawal rate of product containing a given low percentage of unreacted dimethyl terephthalate.

#### EXAMPLE 5

To a flask equipped with a condenser was added 50 parts of dimethyl terephthalate, 50 parts of ethylene glycol, 0.03 part of zinc acetate dihydrate (0.053 mol % based on DMT), and 0.005 part of tetraisopropyl titanate (0.007 mol % based on DMT). The mixture was heated under atmospheric pressure; at 171°C. methanol began to distil over. Heating was continued at such a rate that continuous gentle ebullition was maintained until no further methanol was evolved, the final pot temperature being about 220°C. The reaction required 1.4 hours. The experiment was repeated with the addition to the reac-

tion mixture of 0.045 part of tri-(2-hydroxyethyl) phosphate (0.076 mol % based on DMT). No methanol was evolved until the temperature of the reaction mixture had reached 180°C., and 1.9 hours were required to complete the evolution of methanol.

#### EXAMPLE 6

The reaction chamber for a constant temperature ester exchange apparatus consisted of a stainless steel beaker, 2 7/8" in diameter and 2 1/4" deep, fitted with a stainless steel cover clamped down with wing nuts and sealed with a gasket prepared from a sheet of polytetrafluoroethylene. The outside of the beaker was electroplated with copper, wound with resistance wire, and insulated. The cover was provided with openings for two thermocouple wells, an inlet tube for a stream of nitrogen gas, and a joint connecting to a column for removal of the methanol. The temperature in the reactor was controlled by a thermocouple acting through a pyrometer controller and the temperature was checked constantly with another thermocouple connected to a potentiometer. The methanol was removed through an electrically heated column equipped with a rotating strip of stainless steel gauze twisted spirally about a vertical shaft; features of this column included good separating efficiency, high throughput rate, and low holdup. The jacket temperature was maintained slightly below the boiling point of methanol (65°C.). After passing through the column, the methanol was condensed and collected.

In each run shown in Table III, a charge of 75 parts of dimethyl terephthalate and about 73 parts of glycol was heated to 175°C., whereupon a preheated slurry of the indicated amount of catalyst in 11 additional parts of glycol was introduced. The temperature of the mixture was maintained at 175 ± 2.5°C. throughout the run, and a continuous stream of nitrogen gas was maintained to aid removal of the methanol. The reaction mixture was stirred slowly by a magnetic stirrer in a stainless steel case. The volume of methanol collected after 30, 60 and 120 minutes was recorded and the percentages based on the theoretical yield of methanol are shown in the table.

TABLE III.

105	Catalyst	Mol % (Based on DMT)	Methanol Recovered (% of theoretical)			105
			30 min.	60 min.	120 min.	
110	1. Manganous Acetate ..	0.062	83	92	97	110
	Antimony Trioxide ..	0.020				
	Manganous Acetate ..	0.062	53	77	90	
	Antimony Trioxide ..	0.020				
115	Dibutyl Hydrogen Phosphate	0.059				115
	2. Manganous Acetate ..	0.040	68	85	93	
	Manganous Acetate ..	0.040	51	69	82	
	Triethyl Phosphate ..	0.086				
115	Manganous Acetate ..	0.040	No reaction in 75 minutes			115
	Phosphoric Acid ..	0.079				

As indicated in the above table there is more unreacted material left after a given time when the modifier is present in the interchange reaction than when it is omitted. Thus, contrary to expectations, a decided advantage is gained when the modifier is added after interchange. The more rapid production of polymer, that is, amount of polymer per unit of time, is an outstanding feature of this invention.

As can be seen from the above examples, the modifiers of this invention are added to a monomeric glycol terephthalate which has an intrinsic viscosity of substantially zero (say 0.0 to 0.15) and the heating of the modified reaction media is continued until the intrinsic viscosity of the resultant polymer is about 0.5 or higher. Vacuum is applied to remove volatile material and to bring polymerization to the desired level.

Among the modifiers that may be used are the triaryl phosphates, such as triphenyl phosphate, and the trialkyl phosphates, such as triethyl phosphate, tri-isopropyl phosphate, triamyl phosphate, tributyl phosphate and trihexyl phosphate. Still others include diphenyl ethyl phosphate, diphenyl phosphate and dibutyl phenyl phosphate. Glycol esters of phosphoric acid, such as tri-(2-hydroxyethyl) phosphate and tri(3-hydroxypropyl) phosphate are especially useful additives. Partially esterified phosphoric acids, such as dibutyl hydrogen phosphate and phenyl dihydrogen phosphate also are very useful. Phosphoric acid itself may be added in the form of orthophosphoric acid, pyrophosphoric acid, metaphosphoric acid or in other forms differing in degree of hydration. One advantage of the modifiers of this invention lies in their chemical simplicity. Complicated structures are not involved. In fact it is preferred to use modifiers which do not contain nitrogen or halogen atoms such as chlorine. The modifiers of this invention are inexpensive and readily available.

Further, they are very effective and only small amounts need be used. The amount of the phosphoric acid or phosphate ester added will depend in part on the amount of catalyst used. Usually it will be desirable to use an amount in the range of about 0.05 to about 2.0 mols of modifier for each mol of catalyst, based on the total number of mols of all catalysts if more than one catalyst is used. If less than 0.05 mol is used, the effect is very small. On the other hand, the addition in excess of 2 mols will produce little additional advantage.

The phosphate modifiers employed in this invention can be used with any of the well-known catalysts or catalyst combinations effective in the preparation of the polyesters. In practical applications a system of two or more catalysts will generally be used containing one or more components especially

effective in promoting the ester exchange reaction between ethylene glycol and dimethyl terephthalate together with one or more additional components which are effective in promoting the polymerization of the monomeric glycol terephthalate. Examples of catalytic materials useful in the ester exchange reaction include the alkali metals and their hydrides and compounds of certain metals, such as calcium, magnesium, lanthanum, manganese, and cobalt. Many of these catalysts also are effective in the initial stages of polymerization, but it will usually be desirable to add a specific polymerization catalyst such as antimony trioxide. Esters of titanium can also be used to catalyze the polymerization reaction. Usually the polymerization catalyst will not retard the rate of ester exchange, and where this is the case it is generally convenient to add all of the catalysts at the beginning of the reaction.

Associated with each catalyst system is a secondary catalytic effect on the reactions of color-forming bodies in the reaction mixture. It is the function of the phosphate additives of this invention to inhibit this secondary catalytic effect without seriously retarding the ability of the catalysts to function in the polymerization reaction. When the tendency of a given catalyst to produce color is high, the phosphate modifiers of this invention will usually operate to reduce the color to acceptable levels. When a catalyst having an inherently low color-forming effect is used, a still further reduction in polymer color is achieved.

Phosphoric acid and the various phosphate esters are substantially equivalent on a molar basis with regard to the inhibition of color. Mixtures of two or more of the phosphate inhibitors are effective to an extent roughly proportional to the total molar quantities used. In using the more volatile members of the group it will frequently be desirable to delay the application of vacuum to the reaction system to allow ester interchange with the glycol to take place. In processes in which the excess glycol is to be recovered and reused, it may be desirable to avoid the use of aryl esters of phosphoric acid. Phenols evolved from these compounds are carried over into the glycol recovery system and are very difficult to remove from the glycol by distillation or other common industrial purification methods. Accumulated phenols would have a deleterious effect on the ester exchange reaction rate.

In commercial applications, it is desirable to combine the recovered glycol with fresh ethylene glycol as new starting material for the reaction; however, ethylene glycol containing phenols as impurities is unsatisfactory because phenols have a deleterious effect on the ester exchange reaction rate. After several cycles, the accumulated phenols build

up to intolerably high levels.

Although the process and advantages of the present invention have been particularly described with respect to the preparation of 5 polyethylene terephthalate from dimethyl terephthalate, it should be understood that the invention is fully applicable to the polymerization of bis-(2-hydroxyethyl) terephthalate derived from whatever source and includes the preparation of modified polyethylene terephthalates, i.e., modified with small quantities, e.g., up to 20 mol % based on the terephthalate content of the polyester of other dicarboxylic acids. For example, glycol, terephthalic acid, or a dialkyl ester thereof, and a second acid or ester thereof, may be reacted together to form a copolyester, the second acid being selected from the group consisting of isophthalic acid, bibenzoic acid, 20 hexahydro terephthalic acid, adipic acid, sebacic acid, azelaic acid, the naphthalic acids, 2,5-dimethyl terephthalic acid, and bis-p-carboxyphenoxyethane.

It is also within the scope of the present 25 invention to prepare polyesters by reacting other glycols besides ethylene glycol, such glycols being selected from the series  $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$  where "n" is an integer from 2 to 10 inclusive. Polyethylene glycols having molecular weights of about 106 to about 6,000 may also be used in polymer preparation. And, in place of dimethyl terephthalate, there may be employed as monomer any of the terephthalic esters of saturated aliphatic monohydric alcohols containing up to and including 7 carbon atoms.

The products produced by the novel process of this invention are highly desirable. They are color-free polymers which may be 40 readily shaped into films and fibers by conventional spinning techniques, such as by melt spinning. The conditions of polymer preparation and shaping are described in the prior art. For example, such techniques are disclosed in British Patent Specification No. 45 578,079 and U.S. Patent Nos. 2,534,028, 2,641,592 and 2,647,885 among others.

What we claim is:—

1. A process for the production of poly-50 glycol terephthalates which comprises heating a substantially monomeric glycol ester of terephthalic acid in the presence of a metal-

containing polymerization catalyst and a phosphorus compound selected from the group consisting of phosphoric acid, alkyl 55 phosphates, hydroxyalkylphosphates and aryl phosphates under reduced pressure until a filament-forming polymer is produced.

2. The process as claimed in Claim 1 wherein the monomer is formed by reacting 60 one or more glycols with terephthalic acid or an ester or other ester forming derivative thereof.

3. The process as claimed in Claim 2 wherein the monomer forming reaction takes 65 place in the presence of an esterification catalyst.

4. A process as claimed in any of the preceding claims wherein there is present in the reaction mixture a small quantity up to 20 70 mol % based on the terephthalate content of the polyester of other carboxylic acids or esters thereof selected from the group consisting of isophthalic acid, hexahydroterephthalic acid, bibenzoic acid, adipic acid, 75 sebacic acid, azelaic acid, the naphthalic acids, 2,5-dimethyl terephthalic acid and bis-p-carboxyphenoxyethane.

5. A process in accordance with any of the preceding claims wherein said monomeric 80 glycol ester is bis-(2-hydroxyethyl) terephthalate.

6. A process in accordance with any of the preceding claims in which the amount of the phosphorus compound is from about 0.05 to 85 about 2.0 mols per mol of polymerization catalyst present.

7. A process in accordance with Claim 6 in which the said monomeric ester has an intrinsic viscosity of substantially zero.

8. A process in accordance with Claim 6 90 in which the said heating is continued until the said polymer has an intrinsic viscosity of at least about 0.5.

9. A process in accordance with any of the 95 preceding Claims 2 to 8 in which the terephthalic acid ester employed in the esterification reaction is dimethyl terephthalate.

10. A process in accordance with Claim 9 in which said glycol is ethylene glycol.

11. A process for the production of poly-100 glycol terephthalates substantially as hereinbefore described.

MARKS & CLERK.

Printed for Her Majesty's Stationery Office by Wickes & Andrews, Ltd., E.C.4. 684/2.—1957.  
Published at The Patent Office, 25, Southampton Buildings, London, W.C.2, from which copies may be obtained.

17D  
**POOR QUALITY**

WO9619520

**Title:**

**PRODUCTION OF PARTICULAR POLYESTERS USING A NOVEL CATALYST SYSTEM**

**Abstract:**

This invention relates to a process of producing a moldable polyethylene terephthalate or modified polyethylene terephthalate having an inherent viscosity greater than 0.6 dL/g comprising reacting the diacid component with the diol component such that a combination of a titanium-based catalyst and a phosphorus-based catalyst is used during the polycondensation steps.

PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION  
International Bureau



20

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

<b>(51) International Patent Classification <sup>6</sup> :</b> <b>C08G 63/82</b>	<b>A1</b>	<b>(11) International Publication Number:</b> <b>WO 96/19520</b> <b>(43) International Publication Date:</b> 27 June 1996 (27.06.96)
<b>(21) International Application Number:</b> PCT/US95/16378 <b>(22) International Filing Date:</b> 14 December 1995 (14.12.95)  <b>(30) Priority Data:</b> 08/362,387      22 December 1994 (22.12.94)      US  <b>(71) Applicant:</b> EASTMAN CHEMICAL COMPANY [US/US]; 100 North Eastman Road, Kingsport, TN 37660 (US).  <b>(72) Inventors:</b> HILBERT, Samuel, David; 210 Mulberry Lane, Jonesborough, TN 37659 (US). DAVIS, Thomas, Glenn; 2133 Swannanoa Avenue, Kingsport, TN 37664 (US).  <b>(74) Agent:</b> BOSHEARS, Betty, Joy; P.O. Box 511, Kingsport, TN 37662-5075 (US).		<b>(81) Designated States:</b> AU, BR, BY, CA, CN, JP, KR, MX, European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Published</b> <i>With international search report. Before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of the receipt of amendments.</i>
<b>(54) Title:</b> PRODUCTION OF PARTICULAR POLYESTERS USING A NOVEL CATALYST SYSTEM  <b>(57) Abstract</b>  This invention relates to a process of producing a moldable polyethylene terephthalate or modified polyethylene terephthalate having an inherent viscosity greater than 0.6 dL/g comprising reacting the diacid component with the diol component such that a combination of a titanium-based catalyst and a phosphorus-based catalyst is used during the polycondensation steps.		



**FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY**

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AT	Austria	GB	United Kingdom	MR	Mauritania
AU	Australia	GE	Georgia	MW	Malawi
BB	Barbados	GN	Guinea	NE	Niger
BE	Belgium	GR	Greece	NL	Netherlands
BF	Burkina Faso	HU	Hungary	NO	Norway
BG	Bulgaria	IE	Ireland	NZ	New Zealand
BJ	Benin	IT	Italy	PL	Poland
BR	Brazil	JP	Japan	PT	Portugal
BY	Belarus	KE	Kenya	RO	Romania
CA	Canada	KG	Kyrgyzstan	RU	Russian Federation
CF	Central African Republic	KP	Democratic People's Republic of Korea	SD	Sudan
CG	Congo	KR	Republic of Korea	SE	Sweden
CH	Switzerland	KZ	Kazakhstan	SI	Slovenia
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovakia
CM	Cameroon	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CN	China	LU	Luxembourg	TD	Chad
CS	Czechoslovakia	LV	Latvia	TG	Togo
CZ	Czech Republic	MC	Monaco	TJ	Tajikistan
DE	Germany	MD	Republic of Moldova	TT	Trinidad and Tobago
DK	Denmark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Spain	ML	Mali	US	United States of America
FI	Finland	MN	Mongolia	UZ	Uzbekistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

**PRODUCTION OF PARTICULAR POLYESTERS  
USING A NOVEL CATALYST SYSTEM**

**Field of the Invention**

5           This invention relates to a process for preparing modified or unmodified poly(ethylene terephthalate) using a titanium/phosphorus-based catalyst system.

**Background of the Invention**

10           Poly(ethylene terephthalate) may be derived from a process well known in the art comprising direct esterification of ethylene glycol and terephthalic acid. It may also be derived from a process comprising carrying out an ester interchange between ethylene  
15   glycol and dimethyl terephthalate to form bis-2-hydroxy ethyl terephthalate which is polycondensed to poly(ethylene terephthalate) under reduced pressure and at elevated temperatures.

          Problems have also been encountered in the  
20   manufacture of poly(ethylene terephthalate) by the ester interchange reaction and by direct esterification reaction. However, this material is slow with respect to ester interchange and is many times impractical with respect to commercial operations. Therefore, it is  
25   typical to employ the use of a catalyst during these reactions.

          Typical catalyst or catalyst systems for polyester condensation are well-known in the art. For example, catalysts disclosed in U.S. Patent Nos. 4,025,492;  
30   4,136,089; 4,176,224; 4,238,593; and 4,208,527, incorporated herein by reference, are deemed suitable in this regard. Further, R. E. Wilfong, Journal of Polymer Science, 54 385 (1961) sets forth typical catalysts which are useful in polyester condensation reactions.

- 2 -

However, many of these catalysts do not produce finished polyester which has the desired clarity or color.

5 United States Patent 3,794,592 discloses a method of making polyesters suitable for use in making polyurethanes. More particularly, it discloses a method of making polyesters which have a reduced or controlled rate of reaction with isocyanates. Titanium may be used as a possible catalyst in the esterification and  
10 transesterification reactions. Phosphoric acid may be added after the esterification or condensation reaction has been completed. The molecular weight of these products are from about 500 to 10,000 and would not be useful in molding applications.

15 United States Patent 3,907,754 discloses a catalyst system for the production of poly(ethylene terephthalate) which comprises, in combination, salts of manganese and cobalt with acetyl triisopropyl titanate and a phosphate ester.

20 United States Patent 4,260,735 discloses the use of an alkanolamine titanium chelate catalyst to esterify and polycondense aromatic polycarboxylic acids or anhydrides, such as terephthalic acid, with a glycol, such as ethylene glycol, at low glycol to acid reactant  
25 ratios. The objective of this invention is to make possible commercial production of polyesters with low ether contents, without the addition of any inhibitor to suppress formation of DEG.

United States Patent 4,150,215 discloses a process  
30 for preparing high molecular weight polyester resins by reacting ethylene glycol with terephthalic acid in the absence of a catalyst and polymerizing the product under solid state polymerization condition.

United States Patent 3,962,189 discloses a  
35 catalyst-inhibitor system for the polymerization of

- 3 -

poly(ethylene terephthalate) comprising a combination of organic or inorganic salts of manganese and cobalt, titanium alkoxides, organic salts of alkali metals, or alkaline earth metals, and a phosphate ester.

5 United States Patent 4,356,299 discloses a poly(ethylene terephthalate) polycondensation catalyst system comprising a catalyst metal in the form of an alkyl titanate and an antimony compound.

10 Previously, the catalyst systems useful for making poly(ethylene terephthalate) of the prior art employed titanium-based catalysts, phosphorus-based compounds, usually in combination with manganese and/or antimony.

15 Therefore, there has been a need in the art to have a catalyst system which speeds up the reaction so that it is useful for economical purposes and for making a range of molecular weights useful for molding purposes but which also results in a condensation polymer having good clarity and color. Furthermore, environmental concerns demand that the level of catalyst metals be  
20 decreased or minimized which is achieved by using the process of this invention.

Heretofore, a catalyst system containing low amounts of one or more alkyl titanates in combination with a phosphorus-based compound in order to make  
25 poly(ethylene terephthalate) or modified poly(ethylene terephthalate) of sufficient molecular weight to be useful in molding applications has been unknown.

#### Summary of the Invention

30 This invention involves the use of a catalyst system which has the advantages of the prior art with respect to the catalyst system which promotes esterification or transesterification and polycondensation and molecular weight buildup while  
35 maintaining good color and clarity.

- 4 -

This invention relates to a process of producing a moldable polyethylene terephthalate or modified polyethylene terephthalate having an inherent viscosity greater than 0.65 dL/g comprising:

5            reacting a diacid component further comprising  
at least 65 mole % terephthalic acid or a diester  
component comprising at least 65 mole %  $C_1 - C_4$   
dialkyl terephthalate and a diol component  
10           comprising at least 65 mole % ethylene glycol at  
temperatures to effect steps (A) and (B) as  
follows:

(A)    esterification or transesterification,  
wherein said esterification is carried  
out, optionally, in the presence of about  
15           1 to about 50, preferably 1 to 20, more  
preferably 1 to 10 parts of titanium  
present in the form of an alkyl titanate  
or

20           optionally, in the presence of a  
catalyst system comprising from  
about 1 to about 50, preferably 1 to  
20, more preferably 1 to 10 parts of  
titanium present in the form of an  
alkyl titanate and from about 1 to  
25           about 100, preferably 1 to 50, more  
preferably 1 to 30, even more  
preferably 1 to 15 parts of  
phosphorus in the form of a  
phosphate ester or phosphoric acid,  
30           and

wherein said transesterification is  
carried out in the presence of from about  
1 to about 50 parts of titanium in the  
form of an alkyl titanate; and

- 5 -

(B) polycondensation, wherein said polycondensation is carried out in the presence of a catalyst system comprising from about 1 to about 50 parts of titanium present in the form of an alkyl titanate and from about 1 to about 100 parts of phosphorus in the form of a phosphate ester or phosphoric acid; each of the parts of the catalyst representing per million parts of polymer product, wherein the mole percentage for all of the diacid component totals 100 mole %, and wherein the mole percentage for all of the diol component totals 100 mole %.

In another embodiment of the invention, the process incorporates the use of either an inorganic toner system comprising salts of cobalt and/or an organic toner system comprising about 1 to about 10 ppm of at least one copolymerizable 6-arylamino -1-cyano-3H-dibenz[f,i]isoquinoline-2,7-dione or at least one copolymerizable blue 1,4-bis(2,6-dialkylanilino) anthraquinone compound in combination with at least one red anthraquinone or anthrapyridone (6-arylamino-3H-dibenz[f,i]isquinoline-2,7-dione) compound at a temperature to effect esterification or ester interchange and polycondensation in the presence of a catalyst system comprising from about 1 to about 50 parts of titanium in the form of an alkyl titanate and from about 1 to about 100 parts of phosphorus in the form of a phosphate ester or phosphoric acid, each of the parts of one catalyst system being per million parts at polymer product and the diacid or diester component totaling 100 mole % and the diol component totaling 100 mole %.

Some of the advantages of this invention over the prior art are that: (1) it employs the use of a catalyst

- 6 -

system containing low amounts of one or more alkyl titanates in combination with a phosphorus-based compound in order to make poly(ethylene terephthalate) or modified poly(ethylene terephthalate) of sufficient molecular weight to be useful in molding applications, (2) the product has good clarity (less haze) and color, (3) there is a lower amount of metal and acetaldehyde in the final product and (4) obtaining a slow crystallization rate in poly(ethylene terephthalate) or modified poly(ethylene terephthalate).

#### Detailed Description of the Preferred Embodiments

This invention involves a process of producing a moldable polyethylene terephthalate or modified polyethylene terephthalate having an inherent viscosity greater than 0.65 dL/g, preferably greater than 0.70 dL/g, comprising reacting a diacid or diester component comprising at least 65 mole % terephthalic acid or C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> dialkylterephthalate, preferably at least 70 mole %, more preferably at least 75 mole %, even more preferably, at least 95 mole %, and a diol component comprising at least 65 mole % ethylene glycol, preferably at least 70 mole %, more preferably at least 75 mole %, even more preferably at least 95 mole %. It is also preferable that the diacid component is terephthalic acid and the diol component is ethylene glycol. The mole percentage for all of the diacid component totals 100 mole %, and the mole percentage for all of the diol component totals 100 mole %.

After melt and/or solid phase polycondensation the polyesters have an inherent viscosity (I.V.) of about 0.65 to about 1.2 dL/g, preferably 0.75 dL/g measured at 25°C in a 60/40 ratio by weight of phenol/tetrachloroethane.

- 7 -

Where the polyester components are modified by one or more diol components other than ethylene glycol, suitable diol components of the described polyesters may be selected from 1,4-cyclohexanedimethanol, 1,2-propanediol, 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, 2,2-dimethyl-1,3-propanediol, 1,6-hexanediol, 1,2-cyclohexanediol, 1,4-cyclohexanediol, 1,2-cyclohexanedimethanol, 1,3-cyclohexanedimethanol, 2,8-bis(hydroxymethyl)-tricyclo-[5.2.1.0]-decane wherein 2 represents 3, 4, or 5; and diols containing one or more oxygen atoms in the chain, e.g., diethylene glycol, triethylene glycol, dipropylene glycol, tripropylene glycol and the like. In general, these diols contain 2 to 18, preferably 2 to 8 carbon atoms. Cycloaliphatic diols can be employed in their cis or trans configuration or as mixtures of both forms. A preferred modifying diol component is 1,4-cyclohexanedimethanol.

Where the polyester components is modified by one or more acid components other than terephthalic acid, the suitable acid components (aliphatic, alicyclic, or aromatic dicarboxylic acids) of the linear polyester may be selected, for example, from isophthalic acid, 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid, 1,3-cyclohexanedicarboxylic acid, succinic acid, glutaric acid, adipic acid, sebacic acid, 1,12-dodecanedioic acid, 2,6-naphthalenedicarboxylic acid and the like. In the polymer preparation, it is often preferable to use a functional acid derivative thereof such as the dimethyl, diethyl, or dipropyl ester of the dicarboxylic acid. The anhydrides or acid halides of these acids also may be employed where practical.

The linear polyesters may be prepared according to polyester forming conditions well known in the art. The reaction should occur at a temperature to effect esterification and polycondensation. For example, a



- 8 -

mixture of one or more dicarboxylic acids, preferably aromatic dicarboxylic acids, or ester forming derivatives thereof, and one or more diols may be heated in the presence of esterification and/or

5 transesterification catalysts at temperatures in the range of about 150° to about 300°C, preferably, about 200°C to about 300°C, and even more preferably, about 260°C to about 300°C, and pressures of atmospheric to about 0.2 mm Hg. Normally, the dicarboxylic acid is  
10 esterified with the diol(s) at elevated pressure and at a temperature at about 240°C to about 270°C. Polycondensation then is effected by increasing the temperature and lowering the pressure while excess diol is removed from the mixture.

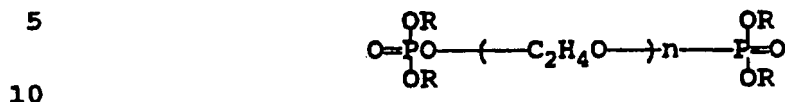
15 The reaction is carried out at a temperature to effect esterification or ester interchange and polycondensation in the presence of a catalyst system comprising from about 1 to about 50 parts of titanium in the form of an alkyl titanate and from about 1 to about  
20 100 parts of phosphorus in the form of a phosphate ester or phosphoric acid, each of the parts of the catalyst system representing per million parts of polymer product and the diacid or diester component totaling 100 mole % and the diol component totaling 100 mole %.

25 Alkyl titanates useful within the context of this invention include: acetyl triisopropyl titanate, titanium tetraisopropoxide, titanium glycolates, titanium butoxide, hexyleneglycol titanate, tetraisooctyl titanate, titanium tetramethylate,  
30 titanium tetrabutylate, titanium tetra-isopropylate, titanium tetrapropylate, tetrabutyl titanate, and the like. A preferred alkyl titanate is acetyl triisopropyl titanate.

The preferred phosphorus-based compound is a  
35 phosphate ester.

- 9 -

It is more preferred that the phosphate ester has the formula



15 wherein n has an average value of 1.5 to about 3.0 with about 1.8 being most preferred and each R is hydrogen or an alkyl radical having from 6 to 10 carbon atoms with octyl being most preferred, the ratio of the number of R groups or hydrogen atoms to the number of phosphorus atoms being about 0.25  
20 to 0.50 with about 0.35 being most preferred; and the ester having a free acidity equivalent of about 0.2 to 0.5.

Other phosphate esters useful in this invention include ethyl acid phosphate, diethyl acid phosphate,  
25 triethyl acid phosphate, arylalkyl phosphates, tris-2-ethylhexyl phosphate and the like.

Another preferred phosphorus-based compound is phosphoric acid.

30 It is preferred that the catalyst system of the invention comprises about 3 to about 10 parts of catalyst metal in the form of tetraisopropyl titanate and from about 5 to about 15 parts of phosphorus in the form of said phosphorus-based compound.

35 It is preferred in the process of this invention that the catalyst system further comprises an inorganic toner or an organic toner. Where the toner is an inorganic one, salts of cobalt are preferred. The cobalt toner is usually added after the esterification step before polycondensation when a diacid is reacted.  
40 In the case of the reaction at a diester, the toner may

- 10 -

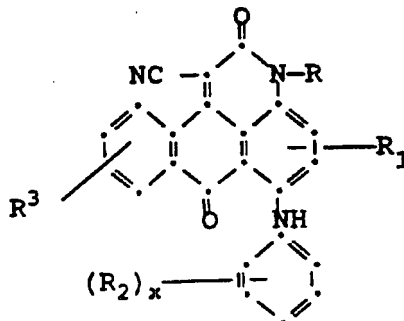
be present during transesterification and during the polycondensation step.

Examples of suitable cobalt salts are cobaltous acetate trihydrate, cobaltous nitrate, cobaltous chloride, cobalt acetylacetoate, cobalt naphthenate, and cobalt salicyl salicylate and cobalt acetate. It is preferred that the salt of cobalt is cobalt acetate.

When the cobalt salt is cobalt acetate, it is preferable that the cobalt acetate is present in the amount of 10-120 ppm Co, the acetyl triisopropyl titanate is present in the amount of 1-50 ppm Ti, and the phosphorus-based compound is present in the amount of 1-100 ppm phosphorus, all parts by weight based on the total weight of the polymer.

Where the toner is an organic one, it is preferred that the toner is an organic toner system comprising about 1 to about 10 ppm of at least one copolymerizable 6-arylamino -1-cyano-3H-dibenz[f,ij]isoquinoline-2,7-dione or at least one copolymerizable 1,4-bis(2,6-dialkylanilino) anthraquinone compound in combination with at least one bis anthraquinone or bis anthrapyridone(6-arylamino-3H-dibenz[f,ij]isoquinoline-2,7-dione) compound, wherein the organic toners contain at least one, preferably two polyester reactive groups.

A preferred organic toner comprises at least one 6-arylamino-1-cyano-3H-dibenz[f,ij]isoquinoline-2,7-diones having the formulae



- 11 -

wherein

- R is hydrogen, cycloalkyl, allyl, alkyl, aryl, aralkyl, alkoxyalkyl or cycloalkylalkylene;
- 5       $R_1$  is hydrogen, halogen, alkyl, alkoxy, aryloxy, alkylthio or arylthio;
- $R_2$  is hydrogen, halogen, alkyl, aryl, alkoxy, aryloxy, alkylthio, arylthio, carbalkoxy, carbaryloxy, carbaralkoxy, carboxy, sulfamoyl, alkylsulfamoyl, dialkylsulfamoyl, alkylarylsulfamoyl, cycloalkylsulfamoyl, arylsulfamoyl, carbamoyl, alkylcarbamoyl, dialkylcarbamoyl, alkylarylcarbamoyl, cycloalkylcarbamoyl, arylcarbamoyl, 2-
- 10      pyrrolidono, acylamido, or N-alkylacylamido;
- 15       $R_3$  is one or more residues selected from the group consisting of hydrogen, halogen, alkyl and alkoxy; and
- 20      x is an integer of 1 to 5; wherein one or more of the alkyl, alkoxy, alkoxy, aryl, aryloxy, alkylthio, arylthio or aralkyl residues may contain one or more reactive groups selected from the group consisting of carboxy, carbalkoxy, carbaryloxy, N-alkyl-carbamoyloxy, carbamoyloxy, acyloxy, chlorocarbonyl, 25      hydroxyl, cycloalkylcarbonyloxy, N-arylcarbamoyloxy and N,N-dialkylcarbamoyloxy and wherein said alkyl and aryl groups may contain substituents selected from the group consisting of alkoxy, acyloxy, cyano, hydroxy, 30      halogen and acylamido; wherein at least one polyester reactive group is present to permit copolymerization. These toners are disclosed in United States Patent 4,754,174, which is

- 12 -

incorporated herein by reference in its entirety.

Even more preferably, the organic compound useful in this invention when copolymerized is

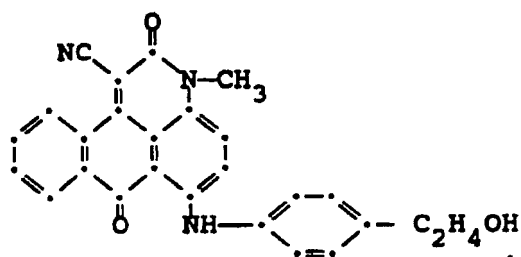
5

10

15

20

25



30

The preferred organic toner system of this invention are certain blue substituted 1,4-bis(2,6-dialkylanilino) anthraquinones in combination with selected red anthraquinone and anthrapyridone (3H-dibenz[fi,j]isoquinoline-2,7-dione) compounds as disclosed in United States Patent 5,372,864 which is hereby incorporated by reference in its entirety.

35

More particularly, this organic toner system is comprised of at least one blue 1,4-bis(2,6-dialkylanilino) anthraquinone(s) of formula (I):

40

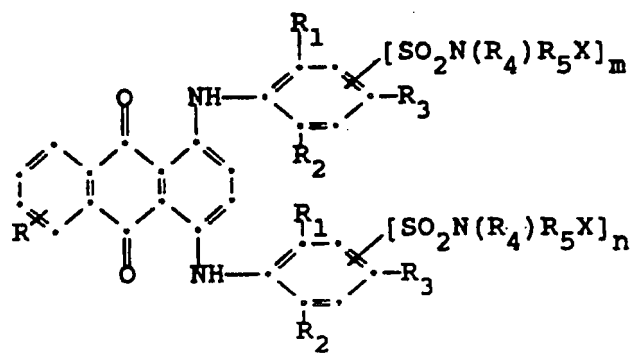
45

50

55

60

65



(I)

- 13 -

wherein:

R is selected from the group consisting of hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkyl, halogen, carboxy, and C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>

alkoxy-C(=O)-;

R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are independently C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl;

R<sub>3</sub> is selected from the group consisting of hydrogen, halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, substituted C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkyl, hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxy, substituted C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxy, cyano, thiocyno, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylthio, substituted C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylsulfonyl, substituted C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxycarbonyl, carboxy, aryloxy, arylthio, arylsulfonyl, and SO<sub>2</sub>N(R<sub>4</sub>)R<sub>5</sub>X when m and/or n are zero;

R<sub>4</sub> is selected from the group consisting of hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, substituted C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-alkynyl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-cycloalkyl and aryl;

R<sub>5</sub> is a linking group selected from the group consisting of C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkylene, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylene-Z-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylene, arylene-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylene, arylene-Z-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylene, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-cycloalkylene, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylene-cycloalkylene-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylene, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylene-arylene-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylene, and C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylene-Z-arylene-Z-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylene, wherein Z is selected from -O-, -S- or SO<sub>2</sub>;

X is hydrogen or a polyester reactive group; and m and n are independently 0 or 1; with the proviso that at least one polyester reactive group is present.

The red components which may be blended with blue components of formula I above have the following structural formulae II - X:

- 14 -

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

70

75

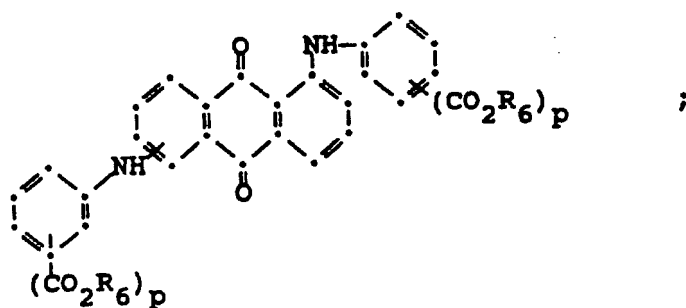
80

85

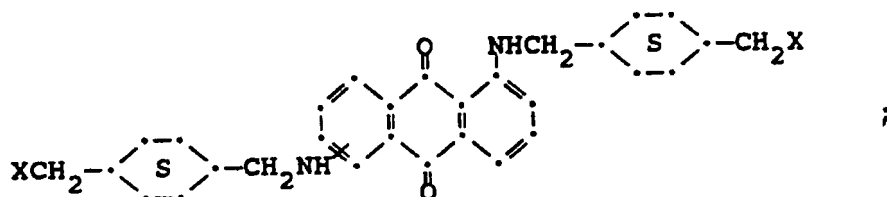
90

95

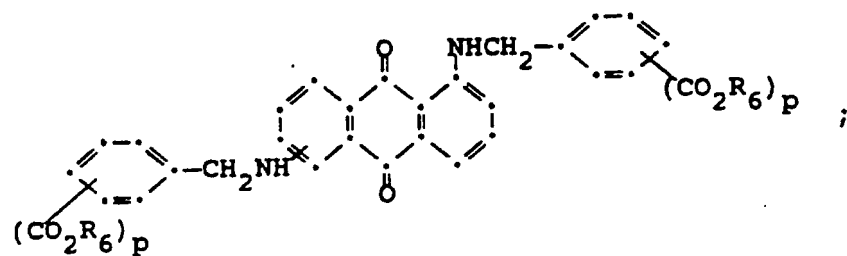
100



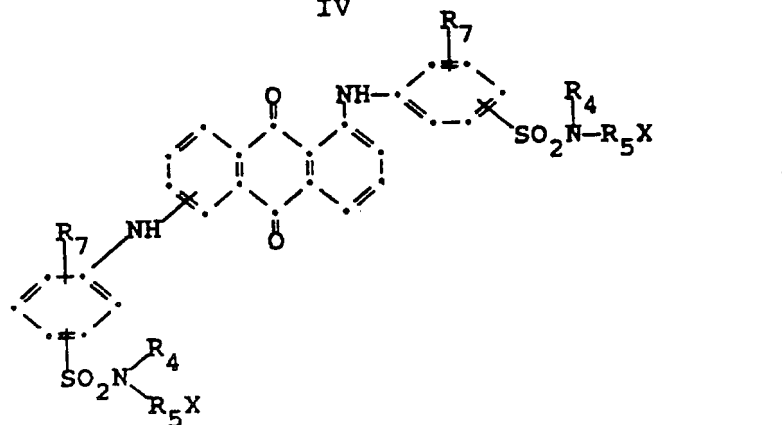
II



III

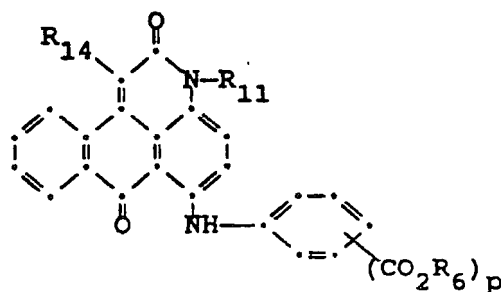
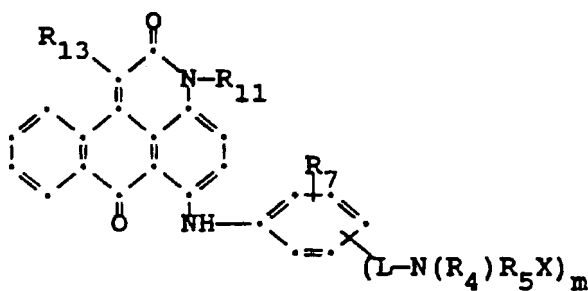
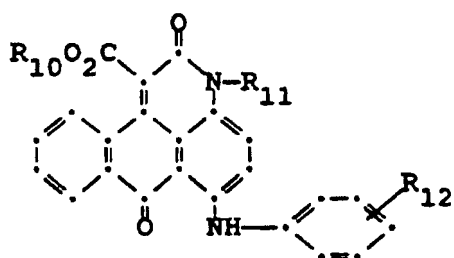
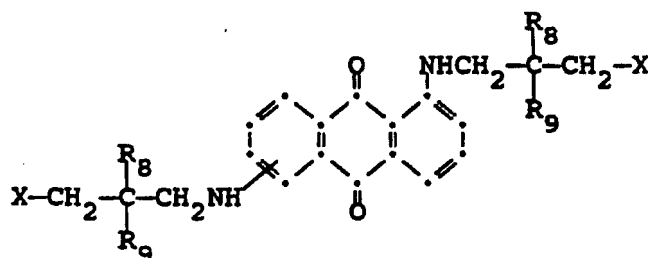


IV



V

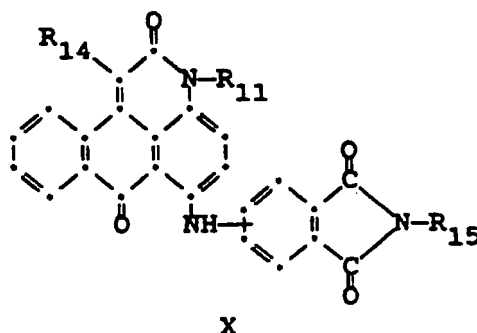
- 15 -





- 16 -

5  
10  
15  
20  
25



wherein:

$R_6$  is selected from the group consisting of hydrogen,  $C_1$ - $C_6$ -alkyl, substituted  $C_1$ - $C_6$ -alkyl,  $C_3$ - $C_7$ -cycloalkyl or aryl;

$R_7$  is hydrogen or one to three groups selected from  $C_1$ - $C_6$ -alkyl, substituted  $C_1$ - $C_6$  alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -alkanoylamino, halogen, hydroxy  $C_1$ - $C_6$ -alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -alkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -alkylthio;

$R_8$  and  $R_9$  are the same or different and are selected from the group consisting of  $C_1$ - $C_6$ -alkyl, substituted  $C_1$ - $C_6$ -alkyl,  $C_3$ - $C_7$ -cycloalkyl or aryl;

$R_{10}$  is selected from the group consisting of  $C_1$ - $C_6$ -alkyl,  $C_3$ - $C_7$ -cycloalkyl or aryl;

$R_{11}$  is selected from the group consisting of hydrogen,  $C_1$ - $C_{12}$ -alkyl, substituted  $C_1$ - $C_{12}$ -alkyl,  $C_3$ - $C_7$ -cycloalkyl and aryl;

$R_{12}$  is hydrogen or one to three groups selected from the group consisting of  $C_1$ - $C_6$ -alkyl, substituted  $C_1$ - $C_6$ -alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -alkoxy, substituted  $C_1$ - $C_6$ -alkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -alkylthio, substituted  $C_1$ - $C_6$ -alkylthio, halogen, hydroxy,  $C_1$ - $C_6$ -alkanoylamino, aroylamino,  $C_1$ - $C_6$ -alkyl-sulfonylamino and arylsulfonylamino;

$R_{13}$  and  $R_{14}$  are selected from hydrogen, cyano or  $CO_2R_{10}$ ;

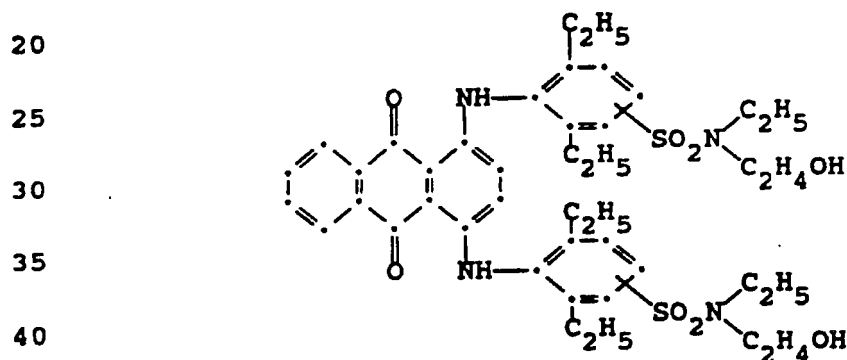
$R_{15}$  is  $R_4$  or  $R_5X$  as previously defined;

- 17 -

L is  $-\text{CO}-$  or  $-\text{SO}_2-$ ; X is as previously defined; m is 0 or 1; p is 1 or 2; with the provisos that  $\text{R}_{13}$  is hydrogen when m is 0 and at least one polyester reactive group is present.

5 In a preferred embodiment, the blue anthraquinone compound(s) correspond to structure (I) above, wherein R is hydrogen;  $\text{R}_1$  and  $\text{R}_2$  are independently selected from methyl and ethyl;  $\text{R}_3$  is hydrogen, methyl, or bromo;  $\text{R}_4$  is hydrogen,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -alkyl or aryl;  $\text{R}_5$  is selected from  
 10 the group consisting of  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -alkylene,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -alkylene- $\text{O}$ - $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -alkylene,  $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CH}_2-$ , arylene, or  $-\text{CH}_2$ -alkylene- and the red component corresponds to formula (V), wherein  $\text{R}_7$  is  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -alkoxy and  $\text{R}_4$  and  $\text{R}_5$  are as defined in claim 1.

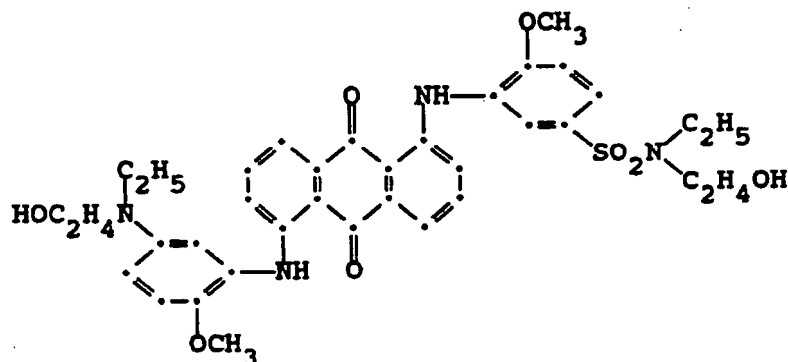
15 In an especially preferred embodiment of the present invention, the blue compound of formula (I) is



and the red compound of formula (V) is

- 18 -

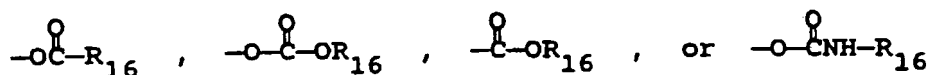
5  
10  
15  
20  
25  
30



In a further preferred embodiment, the concentration of blue and red compounds taken together is from about 0.5 ppm to about 10 ppm. Most preferably, the total concentration of blue compound is 1 to 7 ppm and total concentration of red compound is 0.5 to 3 ppm.

The term "polyester reactive group" is used herein to describe a group which is reactive with at least one of the functional groups from which the polyester is prepared under polyester forming conditions. Examples of the groups which X may represent include hydroxy, carboxy, an ester group, amino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylamino, etc. The ester radicals may be any radical having the formulae

45



50

wherein R<sub>16</sub> is selected from the group consisting of C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, substituted C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-cycloalkyl or aryl. Reactive group X is preferably hydroxy, carboxy, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkoxycarbonyl or acetoxy.

In the terms "substituted C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl", "substituted C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkyl", "substituted C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxy", "substituted C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylthio", "substituted C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylsulfonyl", "C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylsulfonylamido", "substituted

60

- 19 -

alkylene", "C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxycarbonyl", the alkyl and alkylene groups or portions of the groups may contain as further substituents one or more groups, preferably one to three groups selected from the group consisting of hydroxy, halogen, cyano, aryl, aryloxy, arylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylthio, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanoyloxy and  $-(O-R_{17})_p-R_{18}$ , wherein R<sub>17</sub> is selected from the group consisting of C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylene, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylenearylene, cyclohexylene, arylene, and C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylenecyclohexylene; R<sub>18</sub> is selected from the group consisting of hydrogen, hydroxy, carboxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanoyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxycarbonyl, aryl, and C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-cycloalkyl; and p is 1, 2, 3, or 4.

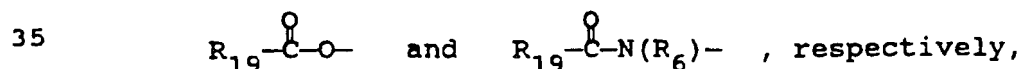
The term "aryl" as used herein preferably denotes phenyl and phenyl substituted with one to three substituents selected from the group consisting of C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxy, halogen, carboxy, cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylsulfonyl, trifluoromethyl, hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkanoyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkanoylamino, and C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxycarbonyl.

The term "arylene" includes 1,2-, 1,3- and 1,4-phenylene and such radicals substituted one to three times with C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxy-carbonyl, or halogen.

The terms "C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-alkenyl" and "C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-alkynyl" are used to denote aliphatic hydrocarbon moieties having 3-8 carbons and containing at least one carbon-carbon double bond and one carbon-carbon triple bond, respectively.

The term "halogen" is used to indicate bromine, chlorine, fluorine, and iodine.

The terms "C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkanoyloxy" and "C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkanoylamino" are used to represent radicals of the formulae



- 20 -

5 wherein  $R_{19}$  is a straight or branched chain  $C_1-C_6$ -alkyl radical and  $R_6$  is as defined above.

Thus, the present invention provides a molding or fiber grade polyester preferably having copolymerized therein, in an amount sufficient to improve the apparent  
10 whiteness and/or clarity of the polyester, a blue 1,4-bis(2,6-dialkylanilino)anthraquinone compounds of Formula (I) plus a red anthraquinone or anthrapyridone compounds of formulae (II) - (X) above. In this regard, the blue and red compounds will not be present in an  
15 amount sufficient to impart a substantial amount of color to the polyester.

The organic toners may be added before the esterification, transesterification or polycondensation steps. As a further aspect of the present invention,  
20 the method provided herein also involves the step of imparting clarity to the poly(ethylene terephthalate) or modified poly(ethylene terephthalate) of the invention.

In yet another aspect of the invention, there is provided in the method of polymerization, in the melt,  
25 of an aromatic polycarboxylic acid or anhydride with a glycol using titanium compound catalysts to form high molecular weight linear polymers, the improvement comprising

- (a) esterifying the acid or anhydride with the  
30 glycol in the presence or absence of from about 1 ppm of Ti to about 50 ppm of Ti as an alkyl titanate at a temperature of between about 197°C and about 300°C. for a period of from about 0.5 hours to about 7 hours at a  
35 pressure of between about 0 psig and about 100 psig at a molar ratio of glycol to acid or anhydride of about 1.1:1 to about 3:1,

- 21 -

- 5 (b) further reacting and polycondensing the product of step (a) which contains the above mentioned titanium catalyst, in contact with a phosphorus based compound at about 1 to about 100 ppm phosphorus at a temperature of from about 250 to 310°C, under vacuum of from about 0.1 Torr to about 200 Torr for a period of from about 0.5 hour to 12.0 hours while removing the products of condensation so that the resulting polymer has an intrinsic viscosity between about 0.4 to about 1.2 and contains less than 5 percent by weight diethylene glycol, without adding a diethylene glycol inhibitor, with each of the parts of the compound being per million parts of the first polymer product and
- 10 (c) further polycondensing the crystallized product of step (b) in the solid-state and in the presence of countercurrent inert gas or under vacuum and at elevated temperatures of from about 200°C to about 235°C for 2 - 24 hours.

25 Molded articles or fibers can be prepared from the product of the invention. Containers are the preferred molded article.

As noted above, the toner blends of the present invention can be added before or during polymerization.

Accordingly, as a further aspect of the present invention, there is provided a premix composition comprising a blend of at least one blue 1,4-bis(2,6-dialkylanilino)anthraquinone compound of formula (I), along with a red anthraquinone or anthrapyridone compound of formulae (II) - (X) above. The premix composition may be a neat blend of the red and blue compounds or the composition may be

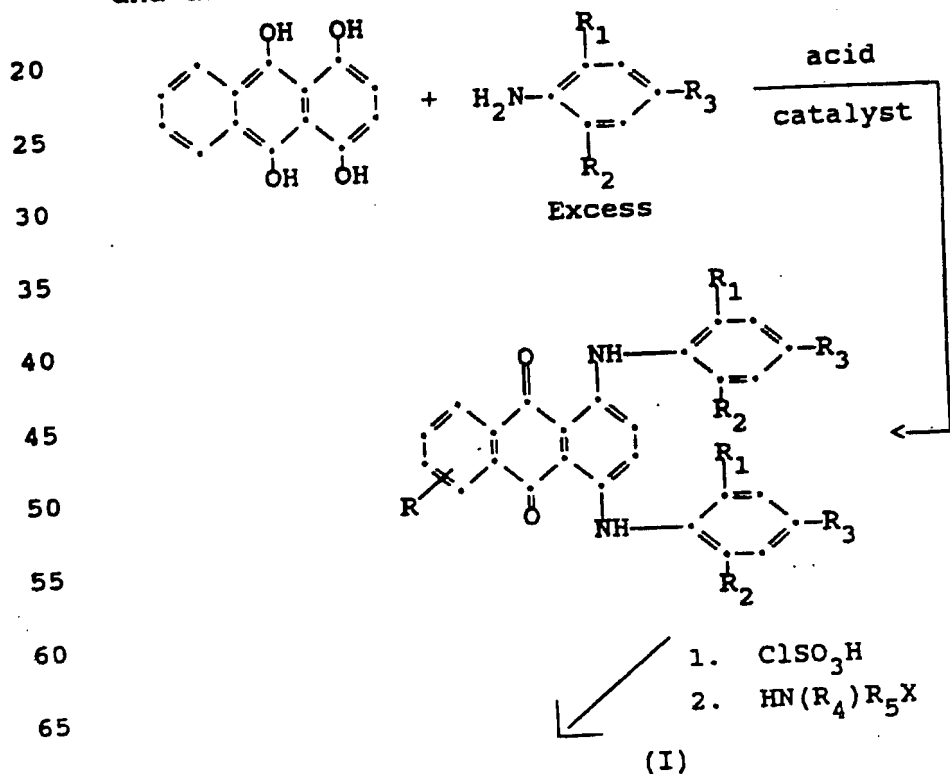
30  
35

- 22 -

pre-dissolved in one of the polyester's monomeric species, e.g., ethylene glycol.

The total amount of toner components added depends, of course, on the amount of inherent yellow color in the polyester. Generally, a maximum concentration of about 10 ppm of combined toner components and a minimum concentration of about 0.5 ppm are required with about 1 - 7 ppm of blue component (I) in combination with about 0.5 - 3 ppm of red components of formulae (II - X) being preferred.

The blue anthraquinones of formula (I) can be prepared in general by reaction of leuco quinizarin (1,4,9,10-tetrahydroxyanthracene) compounds with an excess of aromatic amines, preferably in the presence of acid catalysts such as boric acid as described in U.S. Patent No. 3,918,976, incorporated herein by reference and as follows:



- 23 -

The 1,4-bis(2,6-dialkylanilino)anthraquinone compounds thus produced are readily functionalized if needed by first chlorosulfonating with chlorosulfonic acid to produce di-sulfonyl chlorides which can be reacted with amines containing polyester reactive groups, the general method being disclosed in U.S. Patent No. 2,731,476, incorporated herein by reference.

Typical amines corresponding to formula  $\text{HN}(\text{R}_4)\text{R}_5\text{X}$  include 2-aminoethanol, 2,2-iminodiethanol, 1-amino-2,3-propanediol, 2-methylaminoethanol, 2-ethylaminoethanol, 2-anilinoethanol, methyl anthranilate, methyl m-amino benzoate, p-aminobenzoic acid, m-aminophenol, 6-amino-hexanoic acid,  $\beta$ -alanine, glycine ethyl ester, 2-(p-aminophenyl)ethanol, 2-(p-aminophenoxy)ethanol 4-aminomethylcyclohexane methanol and 3-amino-2,2-dimethyl-1-propanol.

Red compounds (II) can be prepared by reacting 1,5-dichloroanthraquinone and/or 1,8-dichloroanthraquinone or mixtures thereof with o, m- and p-aminobenzoic acids (and esters thereof) by a modified Ullmann reaction involving nitrogen arylation of the anilines in the presence of copper catalysts (see U.S. Patent No. 4,359,580, incorporated herein by reference).

Red compounds of formula (III) can be prepared as described in U.S. Patent No. 4,420,581 and compounds of formula (VI) can be prepared as in U.S. Patent No. 4,999,418, incorporated herein by reference.

Red anthraquinone compounds of formula (IV) can be prepared by reacting 1,5-dichloroanthraquinone and 1,8-dichloroanthraquinone or mixtures thereof with substituted benzyl amines by procedures similar to those used in preparing compounds of formulae (III) and (VI).

Red anthrapyridone compounds (VII) can be prepared as disclosed in U.S. Patent No. 4,790,581 incorporated



- 24 -

herein by reference; procedures useful in preparing red-violet anthrapyridone compounds (VIII) and (IX) are disclosed in U.S. Patent No. 4,745,174, incorporated herein by reference.

5           Haze half-times are defined as the time after the start of crystallization of a material when the level of haze becomes such that the amount of light transmitted through a film of the sample reaches half of its maximum value. This halftime is roughly the same as the  
10           crystallization half-times known in the art. Examples of measurements of crystallization half-times are disclosed in J. Polymer Sci. A2, Vol. 6 (1962) by Adams and Stein.

15           A haze half time test has been found to be useful in determining haze results in molded preforms. It has been found to be an excellent measure of crystallization rate with respect to bottle polymer applications. Polymers with higher haze half times are less likely to contain haze in preforms. In this test, a hazemeter is  
20           used to measure the light absorbance of a molten polymer film as it crystallizes and becomes more turbid (hazy); the resulting turbidity verses time data are analyzed to obtain a half time. The haze half time test has been used to measure the crystallization rate in the  
25           experimental section as follows below. This invention involves a process for preparing polyesters having a slow crystallization rate, using TPA as the primary source of the terephthalate moiety, long melt phase polycondensation times, and a catalyst system as  
30           described herein.

          The haze half-times referred to in the following examples are measured by method described as follows:

          The polymer sample (a fine powder) is melted for about 20 seconds between 2 aluminum blocks heated to  
35           about 280°C. The sample is transferred to a set of 2

- 25 -

aluminum blocks heated to about 130°C. Light is transmitted from a projector lamp which is sent through the sample as it crystallizes isothermally and the light intensity is measured using a photodetector. The photodetector signal is recorded using a computer and is analyzed to determine the time after the start of crystallization when the level of haze becomes such that the amount of light transmitted through a film of the sample reaches half of its maximum.

Polymer prepared using this process has a significantly higher haze half time than polymer prepared by conventional processes such as antimony (Sb) based catalyst combined with phosphorus (see attached Table 1). Polymer prepared by the process described in this invention is useful for obtaining poly(ethylene terephthalate) or modified poly(ethylene terephthalate) with a slow crystallization rate for molding haze free preforms which are used to blow mold bottles of different sizes.

This invention can be further illustrated by the following examples of preferred embodiments thereof, although it will be understood that these examples are included merely for purposes of illustration and are not intended to limit the scope of the invention unless otherwise specifically indicated. The starting materials are commercially available unless otherwise indicated.

#### EXAMPLES

##### Example 1 - Preparation of Terephthalic Acid (TPA) Based Oligomer

Ethylene glycol (450 lbs) was placed in a paste preparation vessel. The agitator of the vessel was started. TPA powder (1050 lbs) was added slowly at a rate of 30 lbs/min. The paste was allowed to circulate

- 26 -

for 1 hr with a heating loop on the vessel maintained at 40°C to obtain a slurry. The slurry was feed at a rate of 4 lbs/hr to obtain a total feed of 493 lbs into an esterification vessel which contained a heal from a previous run and was at 250°C. This vessel was equipped with a stirrer and a low boiler column to collect distillates. The temperature was ramped from 250°C to 265°C in 1 hr after feeding all of the ethylene glycol/TPA slurry. The pressure of the vessel was built to 25 psig and maintained. The esterification reaction was allowed to proceed until the level of water in the low boiler column was at a steady state. A portion of the final oligomer was dumped into metal cans and allowed to cool. The final oligomer was ground to 3 to 5 mm particle size. The oligomer had an acid number of 5.40 and was found by analysis to contain 71.43 equivalents carboxyl per million grams. The  $M_n$  by GPC was 953 and the  $M_w$  by GPC was 1470.

20

Example 2 - Preparation of PET Precursor Using Sb/P Catalyst

The following materials were placed in a stainless steel reactor equipped with a nitrogen inlet, stirrer, and vacuum outlet.

- 1090 g TPA based oligomer described in Example 1
- 0.0029 g 1-cyano 6-[4'-(2-hydroxyethyl)anilino]-3H-dibenz[f,i]isoquinoline-2,7-dione
- 0.0318 g antimony trioxide
- 10.2 ml of an ethylene glycol slurry of mixed phosphorus ester compositions (Merpol A) containing 0.07488 g phosphorus
- 1.4 g of diethylene glycol (2,2'-oxydiethanol)

40

- 27 -

The temperature of the reactor and contents was elevated from room temperature to 280°C over a 70 minute time interval with a nitrogen sweep over the reaction mixture. Stirring was begun when the internal  
5 temperature of the reaction had reached 220°C. Vacuum was applied at 280°C. The pressure was reduced to 200 torr and was held at 200 torr for 10 minutes. The pressure was reduced to 2.5 torr and the melt phase polycondensation reaction was completed by heating at  
10 2.5 torr for 3 hours. The polymer was extruded from the reactor through ice water in a metal trough into a pelletizer to obtain polymer pellets. The pelletized polymer had an inherent viscosity of 0.57 dL/g and was shown by analysis to contain 2 wt % diethylene glycol  
15 (DEG).

Example 3 - Solid State Polycondensation of  
20 poly(ethylene terephthalate) (PET) from  
Example 2

PET polymer pellets (160 g) from Example 2 were crystallized in a 180°C air oven for 45 minutes. The crystallized pellets were placed in a solvent heated  
25 glass solid stating apparatus with the nitrogen flow set at 14 SCFH (standard cubic feet per hour). Methyl salicylate was used as the refluxing solvent to yield a solid stating temperature of 222°C to 223°C. The pellets were allowed to polycondense in the solid state  
30 for 3 hrs and 25 min. The resulting polymer had an inherent viscosity of 0.72 dL/g and haze half times of 65 and 70 seconds on duplicate samples.

35

- 28 -

Example 4 - Preparation of PET Precursor Using Ti/P Catalyst

5 The following materials were placed in a stainless steel reactor equipped with a nitrogen inlet, stirrer, and vacuum outlet.

1090 g TPA based PET oligomer described in Example 1

10 0.0029 g 1-cyano 6-[4'-(2-hydroxyethyl)anilino]-3H-dibenz[f,ij]isoquinoline-2,7-dione

1.95 g diethylene glycol

15 0.16 ml acetyltriisopropyl titanate in butanol containing 0.0048 g of Ti

20 0.6 ml of an ethylene glycol slurry of a mixed ester composition (Merpel A) containing 0.0048 g P

The heating, polycondensation, and pelletization were done as described in Example 2 except the final melt phase polycondensation stage was done at 3.25 torr for 3 hours. The final pelletized polymer had an inherent viscosity of 0.58 dL/g and was shown by analysis to contain 1.87 wt % DEG.

30 Example 5 - Solid State Polycondensation of PET from Example 4

PET polymer pellets (160 g) from Example 4 were crystallized and allowed to polycondense in the solid state as described in Example 3 except the solid state polycondensation was done for 4 hours and 39 minutes. The resulting polymer had an inherent viscosity of 0.71 dL/g and haze half times of 126 and 132 seconds on duplicate samples.

40 As shown in Table I, polymers prepared by the process described in this invention is useful for

- 29 -

obtaining a poly(ethylene terephthalate) based polyester with a slow crystallization rate for molding haze preforms which are used to blow mold bottles of different sizes.

5

TABLE 1

Haze Half Times of PET Polymers<sup>a</sup>

10

Example Number	Catalyst System <sup>b</sup> (ppm)	Haze Half Time <sup>c</sup> (seconds)
Example 3	227 Sb, 78 P	65, 70
Example 5	5 Ti, 6 P	126, 132

15

20

- (a) The PET polymers are terephthalic acid based and were prepared using a melt phase polycondensation time of 3 hrs.
- (b) The catalyst levels contained in the polymers were determined by X-ray fluorescence analysis.
- (c) PET polymers with higher haze half times show less propensity for haze when bottle preforms are molded.

25

- 30 -

CLAIMS

We claim:

- 5        1. A process of producing a moldable polyethylene terephthalate or modified polyethylene terephthalate having an inherent viscosity greater than 0.65 dL/g comprising:

10        reacting a diacid component further comprising at least 65 mole % terephthalic acid or a diester component comprising at least 65 mole % C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> dialkyl terephthalate and a diol component comprising at least 65 mole % ethylene glycol at temperatures to effect steps (A) and (B) as follows:

15        (A)    esterification or transesterification, wherein said esterification is carried out,

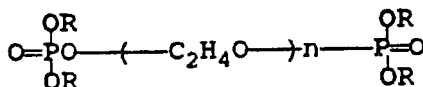
20            optionally, in the presence of about 1 to about 50 parts of titanium present in the form of an alkyl titanate or

25            optionally, in the presence of a catalyst system comprising from about 1 to about 50 parts of titanium present in the form of an alkyl titanate and from about 1 to about 100 parts of phosphorus in the form of a phosphate ester or  
30            phosphoric acid, and

wherein said transesterification is carried out in the presence of from about 1 to about 50 parts of titanium in the form of an alkyl titanate; and

- 31 -

- (B) polycondensation, wherein said polycondensation is carried out in the presence of a catalyst system comprising from about 1 to about 50 parts of titanium present in the form of an alkyl titanate and from about 1 to about 100 parts of phosphorus in the form of a phosphate ester or phosphoric acid; each of the parts of the catalyst representing per million parts of polymer product, wherein the mole percentage for all of the diacid component totals 100 mole %, and wherein the mole percentage for all of the diol component totals 100 mole %.
2. The process of Claim 1 wherein said diacid component comprises at least 95 mole % terephthalic acid and the diol component comprises at least 95 mole % ethylene glycol.
  3. The process of Claim 1 wherein said diacid component is terephthalic acid and said diol component is ethylene glycol.
  4. The process of claim 1 wherein said alkyl titanate is acetyl triisopropyl titanate.
  5. The process of claim 1 wherein said phosphorus-based compound is a phosphate ester.
  6. The process of Claim 5 wherein said phosphate ester has the formula





- 32 -

- 5 wherein n has an average value of 1.5 to about 3.0  
and each R is selected from the group consisting of  
hydrogen or an alkyl radical having from 6 to 10  
carbon atoms, wherein the ratio of the number of R  
groups or hydrogen atoms to the number of  
phosphorus atoms being from about 0.25 to about  
0.50 and the ester having a free acidity equivalent  
10 of about 0.2 to 0.5.
7. The process of Claim 5 wherein said phosphate  
esters comprise ethyl acid phosphate, diethyl acid  
phosphate, triethyl acid phosphate, arylalkyl  
15 phosphates, tris-2-ethylhexyl phosphate and  
mixtures thereof.
8. The process of Claim 1 wherein said phosphorus  
compound is phosphoric acid.  
20
9. The process of Claim 1 wherein said catalyst system  
comprises above 1 to about 20 parts of catalyst  
metal in the form of alkyl titanate and from about  
1 to about 50 phosphorus in the form of said  
25 phosphorus compound.
10. The process of Claim 1 wherein said catalyst system  
comprises about 3 to about 10 parts of catalyst  
metal in the form of an alkyl titanate and from  
about 5 to about 15 parts of phosphorus in the form  
30 of said phosphorus-based compound.
11. The process of Claim 1 wherein said catalyst system  
further comprises an inorganic toner.  
35

- 33 -

12. The process of Claim 11 wherein said toner further comprises salts of cobalt.
13. The process of Claim 11 wherein said salt of cobalt is cobalt acetate.
14. The process of Claim 13 wherein said cobalt acetate is present in the amount of 10-120 ppm Co, the acetyl triisopropyl titanate is present in the amount of 1-50 ppm Ti, and the phosphorus-based compound is present in the amount of 1-100 ppm P, all parts by weight based on the total weight of the polymer.
15. A process of producing a moldable polyethylene terephthalate or modified polyethylene terephthalate having an inherent viscosity greater than 0.65 dL/g comprising reacting
- (a) a diacid or diester component comprising at least 65 mole % terephthalic acid or C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> dialkyl terephthalate,
  - (b) a diol component comprising at least 65 mole % ethylene glycol, and
  - (c) an organic toner system comprising about 1 to about 10 ppm of at least one copolymerizable 6-arylamino -1-cyano-3H-dibenz [f,i]j isoquinoline-2,7-dione or at least one copolymerizable 1,4-bis(2,6-dialkylanilino) anthraquinone compound in combination with at least one copolymerizable anthraquinone or red anthrapyridone (6-arylamino-3H-dibenz[f,i]j isoquinoline-2,7-dione) compound at temperatures to effect steps (A) and (B) as follows: (A) esterification or transesterification, wherein said esterification is carried out,

- 34 -

5 optionally, in the presence of about 1 to about 50 parts of titanium present in the form of an alkyl titanate or optionally, in the presence of a catalyst system comprising from about 1 to about 50 parts of titanium present in the form of an alkyl titanate and from about 1 to about 100 parts of phosphorus in the form of a phosphate ester or phosphoric acid, and

10 wherein said transesterification is carried out in the presence of from about 1 to about 50 parts of titanium in the form of an alkyl titanate; and

15 (B) polycondensation, wherein said polycondensation is carried out in the presence of a catalyst system comprising from about 1 to about 50 parts of titanium present in the form of an alkyl titanate and from about 1 to about 100 parts of phosphorus in the form of a phosphate ester or phosphoric acid;

20 each of the parts of the catalyst representing per million parts of polymer product, wherein the mole percentage for all of the diacid component totals 100 mole %, and wherein the mole percentage for all of the diol component totals 100 mole %; wherein at least one polyester reactive group is present on each toner component used.

30 16. The process of Claim 15 where the diacid or diester component comprises at least 95 mole % terephthalic acid or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> dialkyl terephthalate or mixtures thereof and the diol component comprises at least 95 mole % ethylene glycol.

35

- 35 -

17. The process of Claim 15 wherein the diacid component is terephthalic acid and the diol component is ethylene glycol.

5 18. The process at Claim 15 wherein the toner comprises at least one 6-arylamino-1-cyano-3H-dibenz [f,i]j isoquinoline-2,7-diones having the formulae

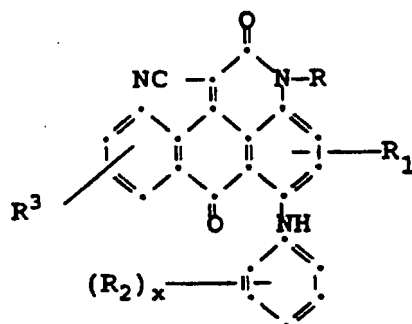
10

15

20

25

30



wherein

35

R is hydrogen, cycloalkyl, allyl, alkyl, aryl, aralkyl, alkoxyalkyl or cycloalkylalkylene;

R<sub>1</sub> is hydrogen, halogen, alkyl, alkoxy, aryloxy, alkylthio or arylthio;

40

R<sub>2</sub> is hydrogen, halogen, alkyl, aryl, alkoxy, aryloxy, alkylthio, arylthio, carbalkoxy, carbaryloxy, carbaralkoxy, carboxy, sulfamoyl, alkylsulfamoyl, dialkylsulfamoyl, alkylarylsulfamoyl, cycloalkylsulfamoyl, arylsulfamoyl, carbamoyl, alkylcarbamoyl, dialkylcarbamoyl, alkylarylcarbamoyl, cycloalkylcarbamoyl, arylcarbamoyl, 2-pyrrolidono, acylamido, or N-alkylacylamido;

45

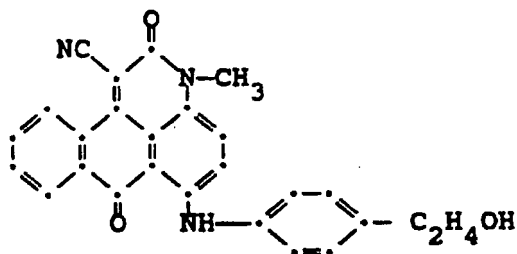
R<sub>3</sub> is one or more residues selected from the group consisting of hydrogen, halogen, alkyl and alkoxy; and

50

- 36 -

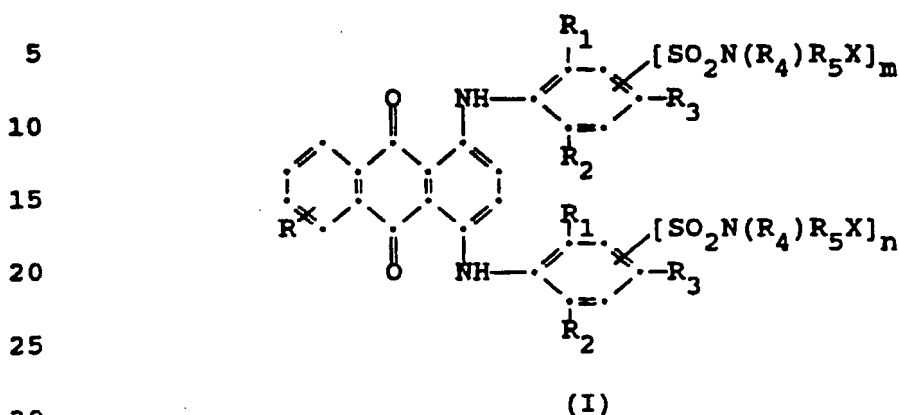
- x is an integer of 1 to 5; wherein one or more of the alkyl, alkoxy, alkoxy, aryl, aryloxy, alkylthio, arylthio or aralkyl residues may contain one or more reactive groups selected from the group consisting of carboxy, carbalkoxy, carbaryloxy, N-alkyl-carbamoyloxy, carbamoyloxy, acyloxy, chlorocarbonyl, hydroxyl, cycloalkylcarbonyloxy, N-arylcabamoyloxy and N,N-dialkylcarbamoyloxy and wherein said alkyl and aryl groups may contain substituents selected from the group consisting of alkoxy, acyloxy, cyano, hydroxy, halogen and acylamido; wherein at least one polyester reactive group is present to permit copolymerization.

19. The process of Claim 17 wherein the toner compound copolymerized is



20. The process of Claim 15 wherein said toner comprises at least one blue 1,4-bis(2,6-dialkylanilino) anthraquinone compound of Formula (I)

- 37 -



wherein:

R is selected from the group consisting of hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkyl, halogen, carboxy, and C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkoxy-C(=O)-;

R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are independently C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl;

R<sub>3</sub> is selected from the group consisting of hydrogen, halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, substituted C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkyl, hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxy, substituted C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxy, cyano, thiocyanate, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylthio, substituted C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylsulfonyl, substituted C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxycarbonyl, carboxy, aryloxy, arylthio, arylsulfonyl, and SO<sub>2</sub>N(R<sub>4</sub>)R<sub>5</sub>X when m and/or n are zero;

R<sub>4</sub> is selected from the group consisting of hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, substituted C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-alkynyl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-cycloalkyl and aryl;

R<sub>5</sub> is a linking group selected from the group consisting of C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkylene, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylene-Z-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylene, arylene-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylene, arylene-Z-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylene, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-cycloalkylene, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylene-cycloalkylene-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylene, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylene-arylene-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylene, and C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylene-Z-arylene-Z-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylene, wherein Z is selected from -O-, -S- or SO<sub>2</sub>;

- 38 -

X is hydrogen or a polyester reactive group; and  
 m and n are independently 0 or 1; with the proviso  
 that at least one polyester reactive group is present;

5 along with at least one red anthraquinone or  
 anthrapyridone compound selected from formulae  
 (II) - (X) below:

10

15

20

25

30

35

40

45

50

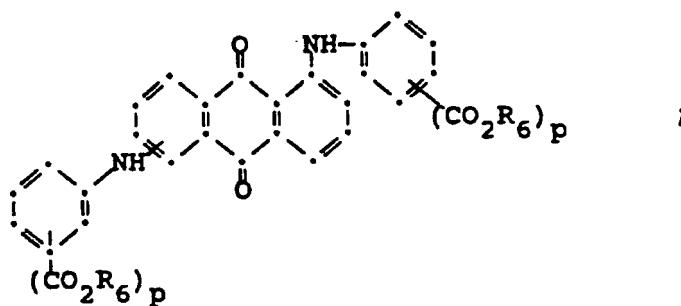
55

60

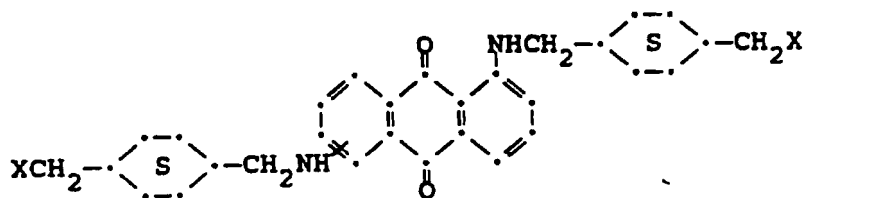
65

70

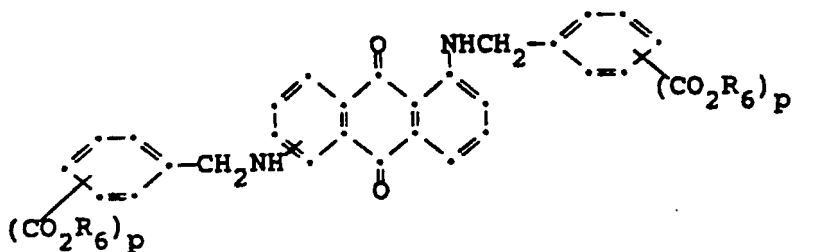
75



II



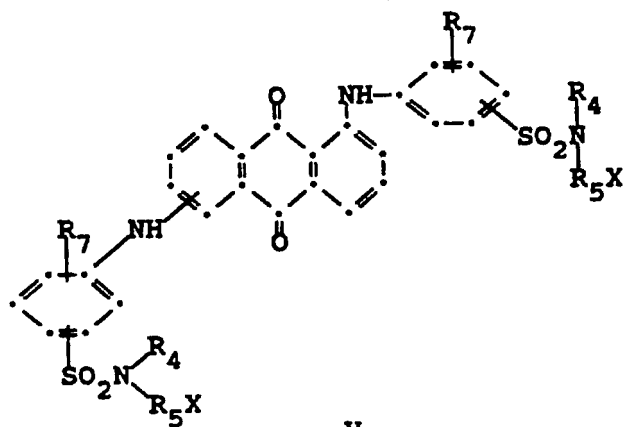
III



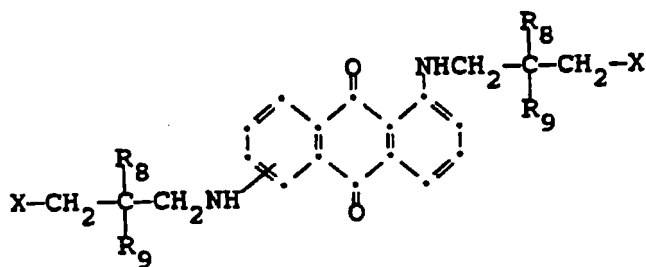
IV

- 39 -

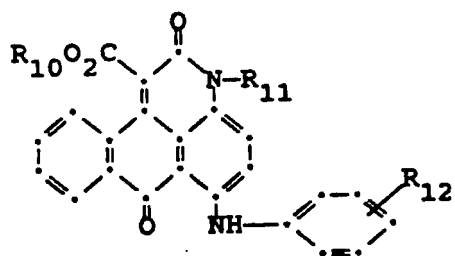
5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65  
70  
75  
80



V



VI



VII



- 40 -

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

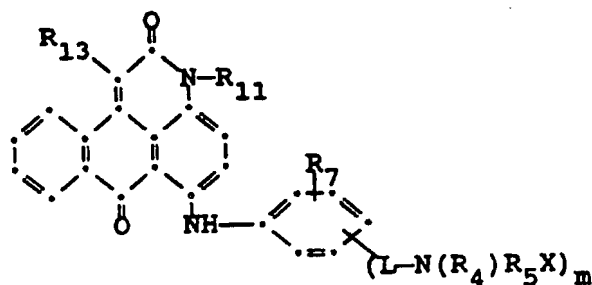
60

65

70

75

80



VIII

30

35

40

45

50

55

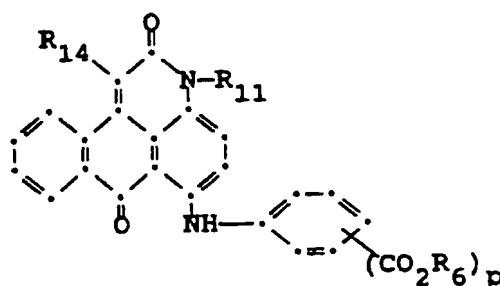
60

65

70

75

80



IX

55

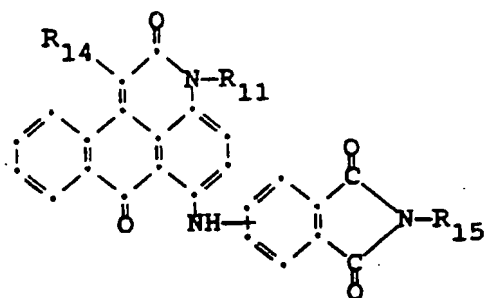
60

65

70

75

80



X

wherein:

85  $R_6$  is selected from the group consisting of hydrogen,  $C_1$ - $C_6$ -alkyl, substituted  $C_1$ - $C_6$ -alkyl,  $C_3$ - $C_7$ -cycloalkyl or aryl;

$R_7$  is hydrogen or one to three groups selected from  $C_1$ - $C_6$ -alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -substituted alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -

- 41 -

alkanoylamino, halogen, hydroxy C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl,  
C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylthio;

R<sub>8</sub> and R<sub>9</sub> are the same or different and are  
selected from the group consisting of C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl,  
5 substituted C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-cycloalkyl or aryl;

R<sub>10</sub> is selected from the group consisting of  
C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-cycloalkyl or aryl;

R<sub>11</sub> is selected from the group consisting of  
hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkyl, substituted C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkyl,  
10 C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-cycloalkyl and aryl;

R<sub>12</sub> is hydrogen or one to three groups selected  
from the group consisting of C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, substituted  
C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxy, substituted C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxy,  
C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylthio, substituted C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylthio, halogen,  
15 hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkanoylamino, aroylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-  
alkylsulfonylamino and arylsulfonylamino;

R<sub>13</sub> and R<sub>14</sub> are selected from hydrogen, cyano or  
CO<sub>2</sub>R<sub>10</sub>;

20

R<sub>15</sub> is R<sub>4</sub> or R<sub>5</sub>X as previously defined;

L is -CO- or -SO<sub>2</sub>-; X is as previously defined; m  
is 0 or 1; and p is 1 or 2; with the provisos that R<sub>13</sub>  
is hydrogen when m is 0 and at least one polyester  
25 reactive group is present.

21. The process of Claim 20 wherein the blue  
anthraquinone compound(s) correspond to said  
structure (I) , wherein R is hydrogen; R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub>  
30 are independently selected from methyl and ethyl;  
R<sub>3</sub> is hydrogen, methyl, or bromo; R<sub>4</sub> is hydrogen,  
C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl or aryl; R<sub>5</sub> is selected from the group  
consisting of C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylene,  
C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylene-O-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylene, -CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>CH<sub>2</sub>-,  
35 arylene, or -CH<sub>2</sub>-arylene- and the red component

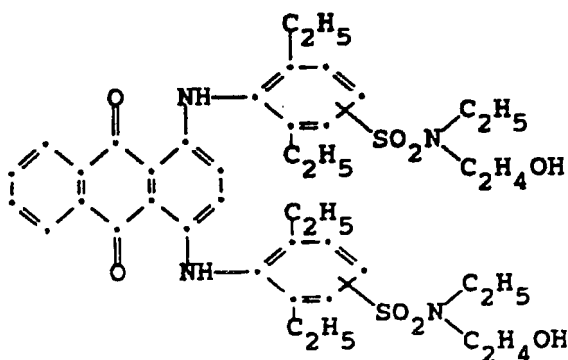
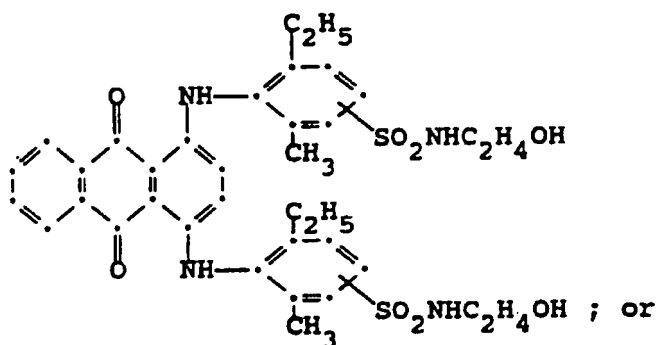
- 42 -

corresponds to formulae (V), wherein  $R_7$  is  $C_1-C_6$ -alkoxy and  $R_4$  and  $R_5$  are as defined in Claim 19.

22. The process of Claim 21 wherein the concentration of blue and red compounds taken together is from about 1.0ppm to about 10ppm.

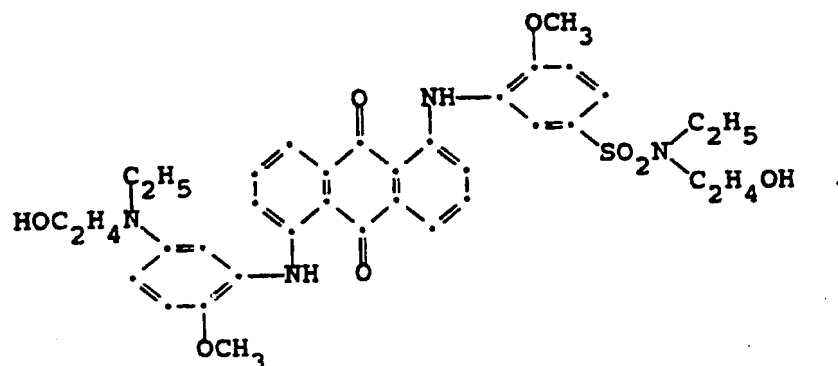
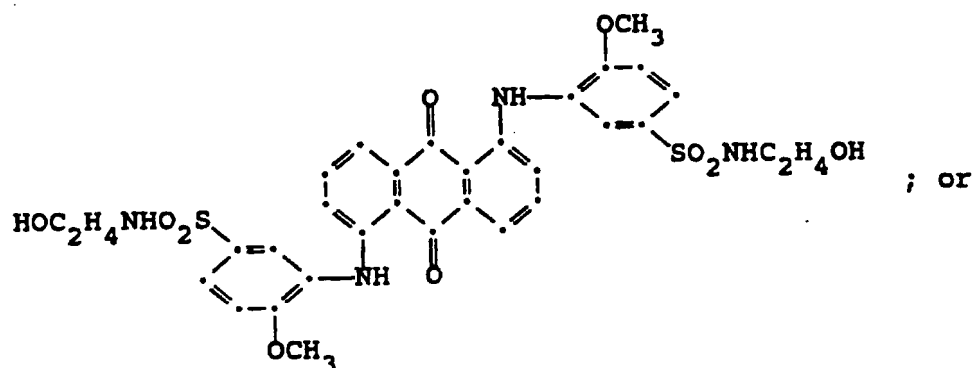
23. The process of Claim 21 wherein the total concentration of blue compound(s) is about 1 to 7ppm and the concentration of red compound(s) is about 1.0 to 3ppm.

24. The polyester of Claim 21, 22, 23, or 24, wherein the compound of formula (I) is

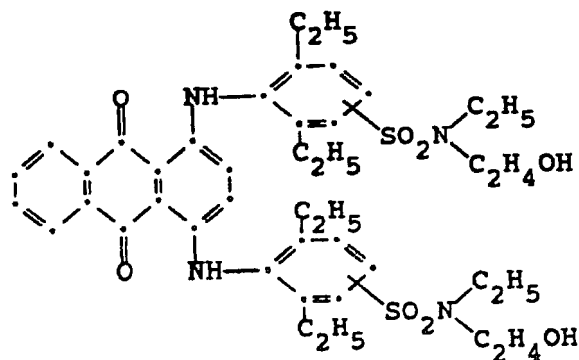


- 43 -

24. The polyester of Claim 20, 21, 22, 23, or 24 wherein the red compound of formula (V) is



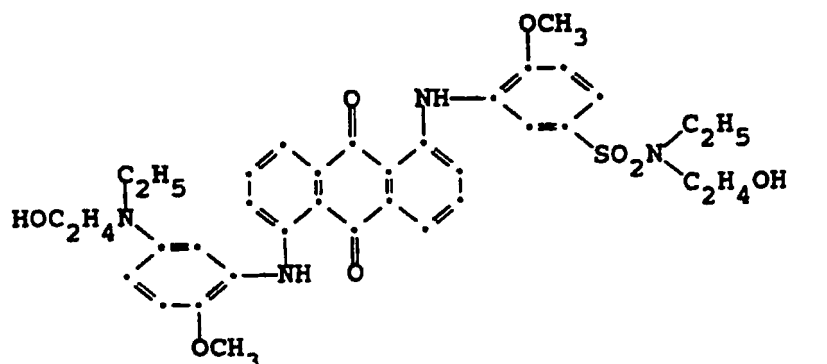
26. The polyester of any one of Claims 20, 21, 22, 23, 24, 25 wherein the blue compound of formula (I) is



- 44 -

and wherein the red compound of formula (V) is

5  
10  
15  
20  
25  
30



35  
40  
45  
50  
55

27. A method for imparting clarity to poly(ethylene terephthalate or modified polyethylene terephthalate having an inherent viscosity greater than 0.65 dL/g comprising reacting at least 95 mole % of terephthalic acid and at least 95 mole % ethylene glycol at a temperature to effect esterification and in the presence of a catalyst system comprising from about 1 to about 20 parts of titanium in the form of an alkyl titanate and from about 1 to about 50 parts of phosphorus in the form of a phosphorus based compound, each of the parts of the components of said catalyst system being per million parts of polymer product.
28. In the method of polymerization, in the melt, of an aromatic polycarboxylic acid or anhydride with a glycol using titanium compound catalysts to form high molecular weight linear polymers, the improvement comprising
- (a) esterifying the acid or anhydride with the glycol in the presence or absence of from about 1 ppm of Ti to about 50 ppm of Ti as an alkyl titanate at a temperature of between

- 45 -

- about 197°C and about 300°C. for a period of  
from about 0.5 hours to about 7 hours at a  
pressure of between about 0 psig and about 100  
psig at a molar ratio of glycol to acid or  
anhydride of about 1.1:1 to about 3:1,  
5 (b) further reacting and polycondensing the  
product of step (a), which contains said  
titanium catalyst, in contact with a  
phosphorus based compound at about 1 to about  
10 100 ppm phosphorus at a temperature of from  
about 250 to 310°C, under vacuum of from about  
0.1 Torr to about 200 Torr for a period of  
from about 0.5 hour to 12.0 hours while  
15 removing the products of condensation so that  
the resulting polymer has an intrinsic  
viscosity between about 0.4 to about 1.2 and  
contains less than 5 percent by weight  
diethylene glycol, without adding a diethylene  
glycol inhibitor, with each of the parts of  
20 the compound being per million parts of the  
first polymer product and  
(c) further polycondensing the crystallized  
product of step (b) in the solid-state and in  
the presence of an inert gas or under vacuum  
25 and at temperatures of from about 200°C to  
about 235°C for 2 - 24 hours.

29. A product prepared by the process of Claim 1.
- 30 30. The product of Claim 29 which is clear.
31. A molded article prepared from moldable  
poly(ethylene terephthalate) made by the process of  
Claims 1, 10 and 14.

35

- 46 -

32. The molded article of Claim 29 which is a container.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC./US 95/16378

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C08G63/82

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	RESEARCH DISCLOSURE, vol. 167, no. 010, March 1978, HAVANT GB, page 4 XP002001216 ANONYMOUSLY: "Titanium catalyst for polyester synthesis" see the whole document ---	1-4, 8-14, 29-31
A	US,A,4 250 078 (MCFARLANE ET AL.) 10 February 1981 see claims 1-4; example 8 ---	1,11,15, 20-26
A	US,A,3 907 754 (TERSHANSY ET AL.) 23 September 1975 cited in the application see claims 1-6 --- -/--	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"a" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 April 1996

Date of mailing of the international search report

15.05.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Decocker, L



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/US 95/16378

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X .	EP,A,0 634 435 (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 18 January 1995 see claims 1-9,13-25 -----	1-10

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Int'l Application No

PCT/US 95/16378

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4250078	10-02-81	US-A- 4420581	13-12-83
US-A-3907754	23-09-75	NONE	
EP-A-634435	18-01-95	US-A- 5453479	26-09-95
		JP-A- 7138354	30-05-95

EP1094137

**Title:**

**Polyester fibres with reduced tendency to pilling formation and method for producing them**

**Abstract:**

A new polyester fiber comprises: (i) fiber forming polymer containing at least 90 mol.% polyethylene terephthalate; (ii) a diol from (di)ethylene and triethylene glycol; (iii) 0.003 - 1.0 wt.% finely dispersed silicon dioxide or silicic acid particles; (iv) 0.003 - 2.0 wt.% silicon oil; and (v) optionally conventional additives. The diol is in an amount to give the polyester fiber a relative viscosity of 1.37 - 1.58 in 1 % cresol. An Independent claim is also included for the preparation of the fiber by mixing, melting and spinning the components.

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 1 094 137 A1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(16)

(43) Veröffentlichungstag:  
25.04.2001 Patentblatt 2001/17

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: **D01F 6/62, D01F 1/10**

(21) Anmeldenummer: **00121979.9**

(22) Anmeldetag: **09.10.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**

Benannte Erstreckungsstaaten:

**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorität: **22.10.1999 DE 19951067**

(71) Anmelder: **INVENTA-FISCHER AG  
8002 Zürich (CH)**

(72) Erfinder:

• **Bergmann, Klaus Dr.  
7015 Tamins (CH)**

• **Stibal, Werner**

**7000 Chur (CH)**

• **Schmidt, Gerhard, Dr.**

**7013 Domat / Ems (CH)**

• **Schwarz, Raimund, Dr.**

**7418 Tomils (CH)**

• **Bender, Klaus, Dr**

**7402 Bonaduz (CH)**

(74) Vertreter: **Becker Kurig Straus**

**Patentanwälte**

**Bavariastrasse 7**

**80336 München (DE)**

**(54) Polyesterfasern mit verminderter Pillingneigung sowie Verfahren zu ihrer Herstellung**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft pillingresistente oder pillarme Polyesterfasern, die einen Polyester als fadenbildendes Polymer enthalten, das aus mindestens 90 Mol.-% Polyethylterephthalat-Einheiten besteht, sowie ein aliphatisches oder alicyclisches Diol in einer Menge, um den Polyester auf eine relative Viskosität im Bereich von 1,37 - 1,58 (gemessen 1%-ig in m-Kresol) abzubauen, 0,003 bis 1,0 Gew.-% in dem Polyestermaterial fein verteilte Siliciumdioxid- oder Kieselsäure-Teilchen, bezogen auf das fadenbildende Polymere, und 0,003 bis 2,0 Gew.-% Siliconöl, bezogen auf das fadenbildende Polymere, wobei im Fall von im Siliconöl vorhandenen reaktiven Gruppen diese mindestens teilweise chemisch an die Polyester-Makromoleküle gebunden sind.

EP 1 094 137 A1

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft sogenannte pillingresistente oder pillarme Polyesterfasern, insbesondere hochpillarme Typen mit stark verminderter Pillingneigung. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der vorgenannten Polyesterstapelfasern mit verminderter Pillingneigung.

**[0002]** Zur Charakterisierung des Pilling-Verhaltens von Fasern wird üblicherweise die Knickscheuerbeständigkeit im sogenannten Drahtscheuertest bestimmt. Dabei werden einzelne Fasern unter definierter Spannung so lange über einen dünnen Draht hin- und herbewegt, d.h. geschauert, bis sie brechen. Da der Drahtdurchmesser in der Größenordnung eines Faserdurchmessers liegt (20 - 40 µm), resultiert eine starke Biegebeanspruchung kombiniert mit einer Schleifwirkung (siehe auch "Textile Prüfungen" von Stefan Kleinheinz, Juni 1991, 4. Ausgabe, Akzo Division Faser, Wuppertal; US-A-5,858,529, Spalte 3, Zeilen 54 bis 65). Herkömmliche Polyethylenterephthalat-Fasern, die nicht pillingresistent sind, weisen gewöhnlich Drahtscheuertouren von 3000 bis 5000 auf, während pillarme Fasern Werte von <2000 erreichen.

**[0003]** Polyesterfasern sind für die Herstellung von Kleidungsstücken, wie z.B. Anzügen, Hemden oder Pullovern vorteilhaft, da sie sich durch ausgezeichnete Trageeigenschaften, Dimensionsstabilität, Knittererholung und Bügelfreiheit auszeichnen.

**[0004]** Die hohe Festigkeit und gute Scheuerbeständigkeit der aus diesen Fasern hergestellten Textilien führt jedoch dazu, daß die Kleidungsstücke während des Gebrauchs zur Bildung von Puls neigen. Bei Textilien wird unter dem Begriff Pilling die Bildung kleiner Faserballen verstanden, d.h. von Knötchen oder Pills an der Oberfläche des Kleidungsstücks. Sie entstehen dadurch, daß aus der Oberfläche des Kleidungsstücks herausstehende Faserenden oder lose Faserteile sich verknäueln, und aufgrund der hohen Festigkeit der Fasern nicht abfallen und an der Oberfläche haften bleiben. Dadurch wird das Aussehen der Kleidungsstücke stark beeinträchtigt und die Gebrauchsfähigkeit wesentlich eingeschränkt (siehe auch DE-A-27 13 508).

**[0005]** Es besteht daher ein Bedarf, die bei der Herstellung von Kleidungsstücken eingesetzten Polyesterstapelfasern so zu modifizieren, daß sie nur noch eine geringe Pilling-Neigung aufweisen bzw. das Pilling fast ganz vermieden wird.

**[0006]** Um das Pilling bzw. die Pilling-Neigung zu beseitigen oder zu vermindern, wurden zahlreiche Verfahren vorgeschlagen.

**[0007]** Eine bekannte Methode ist, einen Polyester mit niedrigem Molekulargewicht, d.h. niedriger Lösungsviskosität (relative Viskosität) zu verspinnen. Die Verwendung von Glykol als Zusatz im Spinnextruder wird beispielsweise in der US-4,359,557 beschrieben. Durch die Reduzierung der Festigkeit wird die Scheuer- und Biegebeständigkeit und damit die Lebensdauer der Pills deutlich herabgesetzt. Der Zusammenhang zwischen dem Zahlenmittel des Molekulargewichts eines Polyesters und der Knickscheuerbeständigkeit der Fasern ist annähernd linear (Melliand Textilber. 1970, S. 181; Chemiefasern + Text. Anwendungstechnik. Text.-Ind. 23 (1973), S. 811). Der in der Praxis mit dieser Methode erzielbare Effekt der Reduktion der Pilling-Neigung durch eine Verringerung des Molekulargewichts ist aber nur begrenzt nutzbar. Um pillfreie Polyester-Fasern zu erhalten, müßte die Schmelzviskosität so stark abgesenkt werden, daß ein Schmelzspinnen von Fäden nicht mehr möglich ist (vgl. Textilpraxis International, April 1984, Seite 374). Daher kann diese oben beschriebene Maßnahme nicht zu pillfreien Textilien aus Polyesterfasern führen. Eine Aufgabe der Erfindung bestand somit darin, Additive zu finden, welche die Pilling-Neigung reduzieren, ohne die Schmelzviskosität des Polyesters zu stark herabzusetzen.

**[0008]** Ein weiterer bekannter Weg zur Herstellung pillarmer Polyesterfasern ist das Einkondensieren von Verzweigungskomponenten. Der Polyester wird dabei mit mehrwertigen Carbonsäuren oder Alkoholen, wie z.B. Trimethylolpropan (Textilpraxis International 1993, S.29; DE-OS-2 046 121), Pentaerythrit (Canad. Pat. Nr. 901716) oder anderen Verzweigungsmitteln modifiziert. Durch diese chemische Modifizierung kann unter Beibehaltung einer durch ein großes Gewichtsmittel des Molekulargewichts bedingten hohen Schmelzviskosität die Länge der Makromoleküle reduziert werden, was eine Verringerung der Scheuer- und Biegebeständigkeit der Fasern und damit eine Reduktion der Pillingneigung zur Folge hat. Der Einsatz von Verzweigungsmitteln wird in einer Reihe von Patentschriften beschrieben, wie beispielsweise in der FR-A-1 603 030. Bei diesen Verfahren gibt es jedoch erhebliche Probleme hinsichtlich der Spinnbarkeit, die sich unter anderem in kurzen Düsenstandzeiten äußern. Weiterhin treten Probleme mit ungenügender Spinnsauberkeit auf, die sich bei der Weiterverarbeitung im Konverterzug störend auswirken. Die Herstellung pillarmer Fasern mit feinen Titern im Bereich < 3 dtex war daher aus den beschriebenen Gründen mit den genannten chemisch modifizierten Polyestern bislang nur unter größten Schwierigkeiten möglich.

**[0009]** Eine weitere bekannte Möglichkeit besteht darin, in die Polymerkette der Polyester spezielle chemische Bindungen, meist -Si-O- (im folgenden SiO-Bindungen genannt), einzubauen, die bis zum Verspinnen beständig sind und erst bei der späteren Behandlung in Gegenwart von Wasser oder Wasserdampf hydrolysiert werden. Diese Vorgehensweise ermöglicht es, Polyester mit einer für das Schmelzspinnen erforderlichen und gut weiterverarbeitbaren Schmelzviskosität herzustellen, wobei die Reduktion des Molekulargewichts mit der resultierenden Reduktion der Pillingneigung erst nach dem Ausspinnen durch Hydrolyse erfolgt. In einer Reihe von Patenten wird das Einkondensieren

von zwei- und/oder mehrwertigen Si-haltigen Additiven während der Polyester-Herstellung beschrieben, wobei als Modifikatoren Silicium-organische Verbindungen, wie beispielsweise Tetraethylsilikat oder Ester der Silantriolphosphorsäure eingesetzt werden.

[0010] Die US-A-3,335,211 beschreibt die Herstellung von Polyester-Stapelfasern mit verbesserter Pillingresistenz, wobei man von wasserfreiem Polyethylterephthalat mit einer Schmelzviskosität von 100 - 600 Pas (bei 275°C) ausgeht, welches 0,10 bis 0,75 g Si-Atome je Mol Glykol enthält. Silikatester, wie beispielsweise Tetraethylsilikat, die in Glykol gelöst sind, werden in die polymeren Kette einkondensiert. Die EP-A-0 262 824 empfiehlt ebenfalls die Modifikation von Polyesterfasern mit Hilfe von Tetraethylsilikat mit anschließender Behandlung in Gegenwart von Wasser.

[0011] Die DE-A-17 20 647 empfiehlt ebenfalls Ester und/oder Salze von Verbindungen wie Silantrioläthylphosphonsäure und insbesondere von Trimethoxysilanethanphosphonsäurediethylester in die Polyesterkette einzukondensieren.

[0012] Die DE-A-27 13 508 und DE-A-24 53 231 empfehlen, 0,008 bis 2 Gew.-% Diphenylsilandiol, bezogen auf Dimethylterephthalat, als Cokomponente in das Polyethylterephthalat einzukondensieren.

[0013] In der DE-A-41 11 066 wird ein Verfahren zur Herstellung von mit SiO-Gruppen modifiziertem Polyethylterephthalat nach dem kontinuierlichen Direktveresterungsverfahren ausgehend von Terephthalsäure beschrieben. Hierbei wird Methoxyethyl- oder Propylsilikat in einer solchen Menge zugesetzt, daß im Polymer 300 bis 700 ppm Siliciumgehalt resultiert. Dies geschieht kontinuierlich während der Polykondensation durch Einbringen von Methoxyethylsilikat oder Propylsilikat zu einem Zeitpunkt, zu dem das Präpolymer ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts zwischen 9000 und 16000 g/mol und einen Polydispersitätsindex zwischen 1,5 und 2 besitzt, und zu dem es sich bei einer Temperatur zwischen 260 und 290°C und unter einem Druck zwischen 1,5 und 2,5 bar befindet. Die Dauer der Reaktion zwischen Silikat und Präpolymer beträgt mindestens 5 min.

[0014] Handelsübliche pillfreie Fasern werden nach dem beschriebenen Verfahren der Einkondensation hydrolyseempfindlicher Silicium-Verbindungen während der Polykondensation hergestellt. Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit wurde in der Praxis bislang unter den kontinuierlichen Verfahren fast ausschliesslich das Umesterungsverfahren ausgehend von Dimethylterephthalat eingesetzt, während die Verwendung des heute weiter verbreiteten Direktveresterungsverfahrens zu dem beschriebenen Zweck aufgrund des bei der Veresterung entstehenden Wassers extrem schwierig ist. Das Herstellungsverfahren ist bei seiner Durchführung noch mit weiteren Problemen behaftet. Um ein bestimmtes Niveau der Schmelzviskosität des Polyesters und in der fertigen Faser eine um einen bestimmten Betrag verminderte relative Endviskosität zu erhalten, muss der Polyester auf einen definierten Polymerisationsgrad vor dem Verspinnen eingestellt und gleichzeitig eine definierte Anzahl hydrolyseempfindlicher SiO-Bindungen in den Polyester eingebaut werden. Die Anzahl einkondensierter SiO-Bindungen bezogen auf die Anzahl der Makromoleküle bestimmt den Abbau der relativen Viskosität nach dem Verspinnen. Dies erfordert eine sehr exakte Führung der Prozessparameter und eine genaue Kontrolle der zugesetzten Modifikatormenge während der Polyesterherstellung. Zudem muss der Polyester vor dem Verspinnen absolut wasserfrei gehalten werden. Die SiO-Bindungen enthaltenden Polyester können daher häufig nur im Direktspinnverfahren (d.h. ohne Zwischengranulierung) verarbeitet werden, oder es muss ein zusätzlicher spezifischer Arbeitsschritt angewendet werden.

[0015] Ein alternativer Weg wird in der US 5 858 529 dargelegt. Dort wird eine Polyesterfaser mit hoher Pilling-Resistenz beschrieben, bei der ein Polyester mit 1-7 Gew.% eines speziellen Polyalkylenglykol-Blockcopolymeren mit hydrophobem Polyoxypropylen-Kern und am Kern haftenden Polyoxyethylen-Gruppen chemisch modifiziert ist. Das Verfahren zur Herstellung der Stapelfasern ist die Mischung des normalen Polyesters mit dem Blockcopolymeren vor dem Ausspinnen.

[0016] Nachteilig bei all den oben beschriebenen Verfahren ist, daß sie entweder eine spezielle Modifizierung des Polyesters oder spezielle Nachbehandlungsverfahren der Faser bzw. des Gewebes erfordern.

[0017] Die oben beschriebene chemische Modifizierung der Polyester mit beispielsweise Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockcopolymeren oder der Einbau von SiO-Bindungen in die Polymerkette haben den zusätzlichen Nachteil, daß die chemischen Modifikationsmittel während oder vor der Polyesterkondensation zugesetzt werden müssen. Die Reaktoren werden dadurch mit den Modifikatoren verunreinigt. Daher kann die Produktionsanlage nicht ohne weiteres zur Herstellung anderer Polyester-Typen genutzt werden. Für kontinuierliche Polykondensations-Grossanlagen, wie sie heute für die Polyester-Herstellung üblich sind (bis zu 600 t/d), ist eine solche Betriebsweise nicht wirtschaftlich, weil bei einer Umstellung der Rezeptur jeweils zu viel nicht brauchbares Übergangsmaterial anfällt.

[0018] Eine Möglichkeit zur Beeinflussung des Pilling-Verhaltens von Polyester ohne chemische Modifizierung während des Polymerisationsprozesses ist der Zusatz von Additiven vor bzw. im Spinnprozess. So können Siliconöle, z.B. Polydimethyl- oder Polymethylphenylsiloxane, als Additive zum Polymer im Spinnprozess eingesetzt werden (siehe Textilpraxis International, April 1984, Seiten 374, 375). In der genannten Publikation wurden die Polysiloxane (Viskositätsbereich 100 bis 500 mPas, bei 20°C) in einer Menge von 0,1 - 2 Gew.-% in den Einzugschtrichter eines Aufschmelz-Extruders zu handelsüblichem mattierten Polyestergranulat dosiert, und diese Mischung wurde bei Düsentemperaturen von 290 bis 295°C extrudiert und versponnen. Es wurde eine deutliche Erniedrigung der Knickscheuerbeständig-

keit beobachtet. Als Ursache hierfür wird angegeben, dass die modifizierte PES-Einzelfaser durch die Knickscheuerbeanspruchung in einzelne Fibrillen aufspaltet. Diese Aufspaltung führt zu einem vorzeitigen Bruch der Einzelfibrillen. Da Silikonöle als Inertstoffe in der Polyester-Matrix eingelagert sind, ändern sich die textilmekanischen Eigenschaften nur unwesentlich. Die Reißdehnung, die Reißfestigkeit und der Anfangsmodul dieser Fasern blieben nahezu unbeeinflusst. Messungen an Polyester/Polysiloxan-Mischungen (mit bis zu 1,8 Gew.-% Polysiloxan) zeigten im Vergleich zu reinen Polyesterschmelzen eine Erniedrigung von weniger als < 5% in der Schmelzviskosität.

**[0019]** In der DD 104 089 wird beschrieben, dass die Zugabe von Siliconharzen (Methyl-Phenyl-Polysiloxane) mit Molmassen < 4000 g/mol zu einer Erhöhung der Schmelzviskosität führt, was das störungsfreie Verspinnen von niedermolekularem Polyester erlauben soll und dadurch die Herstellung pillarmer Polyesterfasern auf einem DST-Niveau von ca. 900 ermöglicht. In der DD 104 089 werden Siliconharze mit mehreren veresterungsfähigen OH-Gruppen in der Polykondensation zugesetzt, was zur Ausbildung von verzweigten Strukturen und damit zu einer Erhöhung des Gewichtsmittels des Molekulargewichts der Makromoleküle führt. Der in DD 104 089 beschriebene Effekt der Reduktion der Pilling-Neigung ist somit auf die bereits oben beschriebenen Effekte bei der Einführung verzweigter Modifikationsmittel zurückzuführen.

**[0020]** Polysiloxane ohne veresterungsfähige OH-Gruppen weisen den erheblichen Nachteil auf, dass sie als rein inerte Zusatzstoffe im Laufe der Weiterverarbeitung an die Faseroberfläche migrieren können und sich beispielsweise beim Färbeprozess störend auswirken. Zudem kann ein Auswaschen des Additivs und damit ein Verlust des Antipilling-Effekts nicht verhindert werden. Verzweigungen durch die Verwendung polyfunktioneller Silikonöle (d.h. mit mehr als 2 veresterungsfähigen OH-Gruppen) wirken sich nachteilig aus, da Verzweiger, wie oben beschrieben, zu Problemen bezüglich der Spinnbarkeit und der Spinnqualität führen.

**[0021]** Ein weiteres allgemein bekanntes Additiv für Polyester ist Siliciumdioxid, das jedoch noch nicht als Mittel zur Reduktion der Pillingneigung ohne weitere Maßnahmen beschrieben wurde. Synthetisches  $\text{SiO}_2$ -Pulver wird in der Praxis gewöhnlich zur Thixotropierung, als Dispergiemittel, Verdickungsmittel (Erhöhung der Schmelzviskosität) und Antiblockmittel (bei Folien) eingesetzt.

**[0022]** Gemäß der DE-A-29 09 188 können Siliciumdioxid- bzw. kolloidale Kieselsäure-Teilchen mit einem Durchmesser von 1 bis 100 nm in Polyester eingearbeitet werden, um auch Unebenheiten der gesponnenen Polyesterfaser zu beheben.

**[0023]** Gemäß der JP-A-55 112-313 kann Siliciumdioxid (Silica; Teilchengröße  $\leq 80$  nm) in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-% eingesetzt werden, wodurch die Pillingneigung von speziellen Co-Polyesterfasern, in denen 0,1 - 10% der Esterbindungen Phosphorsäureester sind, reduziert wird. Bei diesem speziellen Verfahren ist jedoch eine Nachbehandlung der Polyesterfaser mit heissem Wasser, Dampf und/oder einem Lösungsmittel erforderlich.

**[0024]** In den Patenten DE 1 237 727 und DD 104 089 wird die Verwendung von kolloidalem Siliciumdioxid in Form einer Suspension als Zusatz in der Polykondensation beschrieben. Bei völligem Ausschluss von Feuchtigkeit bis zu dem Verspinnen ist als Resultat eine Schmelzviskositätssteigerung beschrieben. Auch hier ist analog zu den oben beschriebenen Verfahren der chemischen Modifizierung mit dem Einbau hydrolytisch spaltbarer  $\text{SiO}$ -Bindungen im Polyester eine Nachbehandlung der Polyesterfaser mit heissem Wasser, Dampf und/oder einem Lösungsmittel gemäß Beschreibung notwendig.

**[0025]** In keinem bislang beschriebenen Verfahren wird  $\text{SiO}_2$ -Pulver ohne Ausschluss von Feuchtigkeit direkt der Polyester-Schmelze oder alternativ dem Polyester-Granulat zugesetzt, um dadurch pillarme Polyesterfasern zu erhalten. Die Verwendung von  $\text{SiO}_2$ -Pulver in reiner Form zur Modifizierung von Standard-Polyester mit dem Ziel der Herabsetzung der Pilling-Neigung wird erstmals in der vorliegenden Erfindung beschrieben. Der in DE-A-4041042 beschriebene Einsatz von  $\text{SiO}_2$  des Typs Aerosil® diente ausschließlich dem Zweck der Erhöhung der Spinnbarkeit beim POY-Spinnen.

**[0026]** Aufgabe der Erfindung ist, ein wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von pillarmen bzw. pillfreien Polyesterfasern zu finden, wobei insbesondere handelsübliche Standard-Polyester, besonders solche auf der Basis von Terephthalsäure und Ethylenglykol, durch Zusatz geringer Mengen von geeigneten Additiven während des Spinnprozesses in vorteilhafter Weise so zu modifizieren sind, daß die daraus ersponnenen Polyesterfasern weitestgehend pillfrei sind. Der Herstellungsprozess der Faser soll dabei nur unwesentlich vom üblichen Verfahren abweichen, d.h. solche Fasern sollen problemlos mit der üblicherweise vorhandenen Maschinenausstattung eines Faserherstellers produziert werden können.

**[0027]** Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Bereitstellung pillingresistenter oder pillarmer Polyesterfasern, insbesondere Fasern hochpillarmen Typs (mit stark verminderter Pilling-Neigung) gemäß Patentanspruch 1 sowie deren Herstellung gemäß Patentanspruch 14. Die erfindungsgemäßen Polyesterfasern mit verminderter Pilling-Neigung weisen die in Patentanspruch 1 definierte Zusammensetzung auf. Wesentlich dabei ist, daß durch den Einsatz von drei Modifikatoren in Kombination in unerwartet deutlicher Weise die Resistenz gegen Pilling verbessert werden kann.

**[0028]** Die drei erfindungsgemäß mit dem Standard-Polyester zusammen einzusetzenden Additive sind:

1. ein Diol, aus der Gruppe Ethylenglykol, Diethylenglykol und Triethylenglykol,
2. Siliconöl, und
3. Siliciumdioxid- oder Kieselsäure-Pulver.

5 **[0029]** Als Vergleichsmaßstab für eine Antipillingfaser ist die Faser Trevira®350 anzusehen. Das Qualitätsniveau der Faser Trevira®350 bezüglich der Resistenz gegen Pilling, welches bei DST-Werten von unter 700 liegt, konnte erstmals in vorteilhafter und wirtschaftlicher Weise allein durch den Zusatz von Additiven zu Standard-Polyester erreicht werden. Dies deutet auf unterschiedliche Wirkungsmechanismen der Additive Siliconöl und SiO<sub>2</sub> hin, die daher einen synergistischen Effekt erzielen. Auf diese Weise wurde erfindungsgemäß sowohl bei einem Titer von 2,4 dtex als auch mit dem feineren Titer 1,7 dtex ein hochpillarmes DST-Niveau erreicht, wie die Tabelle 1 zeigt (Beispiele 16 und 18 aus der später folgenden Tabelle 5):

Tabelle 1

Faserfeinheit (Titer)	2,35 dtex	1,69 dtex
Festigkeit	2,92 cN/dtex	2,90 cN/dtex
Dehnung	52%	48%
DST	618	696

15 **[0030]** Durch umfangreiche Spinnversuche konnte gezeigt werden, daß der Zusatz der oben genannten Additive 1. bis 3. zu handelsüblichem Standard-Polyester weder für sich allein, noch bei einer Kombination von 1. mit 2. oder 1. mit 3. zu hochpillarmen Polyesterfasern mit DST < 700 führt. Bei diesen im Stand der Technik nicht vorbeschriebenen Additiv-Kombinationen kann mit ökonomisch und von der Spinnbarkeit her vertretbaren Additiv-Mengen nur eine Verminderung der Pillingneigung der Polyester-Fasern bis auf ein DST-Niveau von etwa 1000 erreicht werden.

25 **[0031]** Mit Ethylenglykol als alleinigem Additiv ist eine Verbesserung der Pilling-Resistenz bis auf DST-Werte von maximal 1200 möglich, wobei man die Grenze der Spinnbarkeit erreicht. Der DST-Wert hängt von der eingebrachten Ethylenglykol (EG)-Menge annähernd linear ab (Fig. 1).

30 **[0032]** Es sind eine Reihe von Siliconölen bekannt, die vor allem als Gleit- und Schmiermittel Einsatz finden. Übliche Siliconöle sind z.B. Polydialkylsiloxane, Polydiarylsiloxane und Polyalkylarylsiloxane. In der vorliegenden Erfindung wird von diesen Siliconölen bevorzugt Polydimethylsiloxan verwendet, z.B. Baysilon®M1000. Bevorzugt sind weiter Siliconöle mit endständigen veresterungsfähigen Hydroxylgruppen, darunter besonders bevorzugt Polydimethylsiloxane mit endständigen veresterungsfähigen OH-Gruppen.

35 **[0033]** In der vorliegenden Erfindung wird, um Vernetzungen auszuschliessen, als bevorzugte Variante Siliconöl, bevorzugt Polydimethylsiloxan, mit zwei veresterungsfähigen OH-Gruppen, besonders bevorzugt mit zwei endständigen OH-Gruppen eingesetzt. Ein Siliconöl dieses Typs ist Struktol®Polydis3999, ein dihydroxyterminiertes Polydimethylsiloxan von Schill & Seilacher, Hamburg. Die in Fig. 2 gezeigten Beispiele legen den gesteigerten Effekt dieses Siliconöls auf die Pillingresistenz der Polyesterfaser im Vergleich zur Verwendung eines Polydimethylsiloxans ohne OH-Gruppen dar. Durch den Zusatz des Siliconöls des Typs Struktol® wurde zudem gegenüber anderen Siliconölypen eine Verbesserung der Spinnbarkeit und der Spinnsauberkeit erreicht. Weiterhin wurde festgestellt, dass bei der Verwendung von Siliconölen allein oder zusammen mit Glykol als Zusatz zu dem Polyester die Wirkung auf die Pilling-Neigung und den DST-Wert mit zunehmender Siliconöl-Menge drastisch abnimmt (Fig. 2).

40 **[0034]** Mit Siliconöl des erfindungsgemäss besonders bevorzugten Typs, z.B. Struktol®, können bei gleichzeitigem Abbau des Polyesters mit Ethylenglykol Drahtscheuertouren (DST-Werte) im Bereich von 1000 erreicht werden (vgl. Fig. 2). Dieses nur durch grosse Additiv-Mengen erreichbare Niveau genügt noch nicht den Anforderungen einer hochpillarmen Faser. Selbst bei den höchsten in Fig. 2 realisierten Zugabe-Mengen von Struktol® zusammen mit 0,1 Gew.-% Ethylenglykol erzielt man DST-Werte von nicht unter ca. 900.

45 **[0035]** Analog zu der Korrelation zwischen dem DST-Wert und der zugesetzten Menge Siliconöl wurde auch bei der Verwendung von SiO<sub>2</sub> als Zusatz beobachtet, daß die Wirkung auf die DST-Werte mit zunehmender eingesetzter Menge deutlich abflacht und sich durch höhere Konzentrationen nicht weiter verstärken lässt. Selbst mit Ethylenglykol zusammen erreicht man mit der höchsten in Fig. 3 realisierten SiO<sub>2</sub>-Menge ein Niveau der DST-Werte nicht unter ca. 1000. Dieses nur durch grosse SiO<sub>2</sub>-Mengen erreichbare Niveau genügt noch nicht den Anforderungen einer hochpillarmen Faser. Die Verwendung grosser Mengen an SiO<sub>2</sub> weist den Nachteil auf, dass es schwer ist, grosse Mengen in der nötigen feinverteilten Form in den Polyester einzuarbeiten. Dies kann zu einem erhöhten Druckaufbau an der Spinnöse und damit zu niedrigen Düsenstandzeiten bzw. zu Problemen mit Spinnösenverstopfungen führen. Es ist daher erfindungsgemäss bevorzugt, die SiO<sub>2</sub>-Menge unter 1 Gew.-%, bevorzugt im Bereich zwischen 0,05 und 0,3 Gew.-%, zu halten, und für eine sehr gute Einarbeitung des SiO<sub>2</sub>-Pulvers in den Polyester durch entsprechende Misch-



elemente zu sorgen.

**[0036]** Es konnte also festgestellt werden, daß die Korrelation des DST-Werts mit dem SiO<sub>2</sub>-Gehalt bzw. dem Siliconölgehalt bei jeweils alleiniger Dosierung zum Polyester und auch bei gleichzeitiger Zugabe von Glykol nicht linear ist. Bei den Additivkombinationen EG und SiO<sub>2</sub> sowie EG und Siliconöl wurde jeweils der gleiche prinzipielle Zusammenhang zwischen der eingesetzten Menge und der Auswirkung auf den DST-Wert beobachtet. Ab einem bestimmten Gehalt der Additive in der Faser ist ihre Wirkung auf den DST-Wert bei weiterer Erhöhung sehr gering (Fig. 2 und 3). Das Erreichen eines DST-Niveaus mit Werten unter 1000 ist nur mit großen Mengen an SiO<sub>2</sub> (und EG) bzw. Siliconöl (und EG) möglich, was im ersten Fall zu einer Verschlechterung der Spinneneigenschaften und der Weiterverarbeitung sowie in beiden Fällen zu einer unverhältnismäßigen Verteuerung des Produktes führen würde.

**[0037]** Die oben genannte Aufgabe wird weiterhin durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung dieser Polyesterfasern mit verminderter Pillingneigung gemäß Patentanspruch 14 gelöst. Die Erfindung betrifft daher auch ein Verfahren, bei dem der zur Herstellung von normalen textilen Fasern gewöhnlich verwendete Homo- oder Copolyester durch geeignetes Einführen von Modifikatoren in die Polyesterschmelze oder geeignetes Aufbringen der Additive auf das trockene Granulat vor dem Aufschmelzen in einem Extruder, so modifiziert wird, daß eine pillarme bzw. pillfreie Polyesterfaser resultiert. Für ein solches Verfahren wurde auch der Begriff "Late Addition Technology" eingeführt (vgl. US-A-5,858,529).

**[0038]** Zum 1. Additiv: Die erfindungsgemäßen Polyesterfasern weisen typischerweise eine relative Viskosität von 1,37 bis 1,58, bevorzugt von 1,40 bis 1,55, besonders bevorzugt von 1,42 bis 1,48 (1%ig in m-Kresol) auf. Aus Gründen der besseren Spinnperformance geht man erfindungsgemäß von höher molekularem Polyester, beispielsweise mit einer relativen Viskosität RV = 1,65, aus, der durch Zugabe eines Diols wie Ethylenglykol, Diethylenglykol oder Triethylenglykol, auf die gewünschte relative Viskosität der Faser abgebaut wird. Dabei wird eine entsprechende, für den jeweiligen Abbau des Polyesters benötigte Menge des aliphatischen oder alicyclischen Diols eingesetzt. Bei Ethylenglykol liegen die eingesetzten Mengen je nach Ausgangsviskosität des Polyesters gewöhnlich im Bereich zwischen 0,03 und 0,28 Gew.-%. Das Diol wird beim Einsatz von Granulat in der Extrudereinzugszone bzw. beim Direktspinnen in die Schmelzeleitung zudosiert. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als Diol Ethylenglykol (EG) verwendet.

**[0039]** Erfindungsgemäß werden dem Polyester zusätzlich zu dem eingesetzten Diol folgende, als 2. und 3. Additiv genannte Komponenten zudosiert:

**[0040]** Zum 2. Additiv: Zugabe von 0,003 bis 2,0 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 0,5 Gew.%, eines Siliconöls bezogen auf die Masse des eingesetzten Polyesters. Ein handelsübliches Siliconöl ohne veresterungsfähige OH-Gruppen ist z.B. Baysilon® M 1000 der Firma Bayer mit einer dynamischen Viskosität von 1400 mPa s bei 20°C. Um Siliconöle in der Praxis zur Herabsetzung der Pillingneigung bei Polyesterfasern besonders vorteilhaft einsetzen zu können, wird, wie oben beschrieben, in der vorliegenden Erfindung vorzugsweise Siliconöl mit zwei endständigen veresterungsfähigen OH-Gruppen eingesetzt. Besonders bevorzugt ist ein dihydroxy-terminiertes Polydimethylsiloxan mit endständigen OH-Gruppen mit der Formel:



mit  $n = 8-60$ , besonders bevorzugt mit  $n = 40$ .

( $n$  = Mittelwert der sich wiederholenden Monomereinheiten)

**[0041]** Der durch den Zusatz eines solchen Siliconöls bedingte Polymerabbau ist vernachlässigbar gering. Durch die Veresterung zumindest eines Teils der veresterungsfähigen Hydroxylgruppen mit der Polymermatrix wird erreicht, daß diese im Vergleich zu rein inerten Polysiloxanen im Lauf der Weiterverarbeitung nicht an die Oberfläche migrieren und sich nicht störend, beispielsweise auf die Anfärbung der Fasern, auswirken. Auch die Gefahr des Auswaschens der Additive wird auf diese Weise ausgeschlossen.

**[0042]** Ein Beispiel für ein besonders bevorzugtes handelsübliches Siliconöl mit endständigen veresterungsfähigen OH-Gruppen ist Struktol® Polydis 3999, der Firma Schill & Seilacher, D-Hamburg, mit einem Polymerisationsgrad  $n = 40$  und einer dynamischen Viskosität von 82 mPa s bei 20°C. Überraschenderweise konnte durch Zusatz dieses Siliconöls auch die Spinnperformance, d.h. die Spinnssicherheit sowie die Spinnsauberkeit deutlich verbessert werden (im Vergleich zu den Spinnversuchen ohne den Einsatz von Struktol®). Dies deutet darauf hin, daß dieses Siliconöl eine herausragend gute Wirkung als inneres Gleitmittel ausübt. Der hohe Spinnverzug, d.h. das Verhältnis zwischen der Abzugsgalettengeschwindigkeit und der Austrittsgeschwindigkeit aus der Düsenbohrung, führt mit grosser Wahrscheinlichkeit zu einer besonders vorteilhaften fibrillenartigen Anordnung des niedermolekularen Siliconöls innerhalb der Faser, wodurch ein Aufspalten der Einzel-Fibrillen der Fasern besonders gefördert wird, was zu der besonders ausgeprägten Verbesserung der Resistenz gegen Pilling führt.

**[0043]** Zum 3. Additiv: Zugabe von 0,003 bis 1,0 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 0,3 Gew.%, feindispersen SiO<sub>2</sub>-Pulver, mit Primärteilchengrößen von < 30 µm. Es handelt sich um synthetische, poröse SiO<sub>2</sub>-Pulver, die entweder über pyrolytische Verfahren (Flammenhydrolyse, Lichtbogen, Plasma) oder über Nassverfahren (Fällungskieselsäuren, Kiesel-

gele) hergestellt werden. Besonders bevorzugt ist pyrogenes Siliciumdioxid mit einer Primärteilchengröße von < 100 nm.

[0044] Ein besonders bevorzugtes handelsübliches Produkt ist z.B. Aerosil®200, oder Aerosil® 300, oder Aerosil®130 der Firma Degussa, Frankfurt, das über Flammenhydrolyse hergestellt wird. Ein weiteres Handelsprodukt ist z.B. Syloid® der Firma Grace, eine mikronisierte synthetische Kieselsäure (durchschnittliche Primärteilchengröße 3-4 µm). Die Wirkungsweise des SiO<sub>2</sub> ist in der vorliegenden Erfindung nicht, wie bisher beschrieben und eingesetzt, eine Erhöhung der Schmelzeviskosität, sondern wahrscheinlich die Ausbildung von Sollbruchstellen innerhalb der Faser, die bei einer Zug- und Torsionsbeanspruchung zum Bruch führen.

[0045] Alternativ kann auch ein Masterbatch mit 1 - 15 Gew.-% SiO<sub>2</sub>, bevorzugt 5-15 Gew.-%, eingesetzt werden. Dabei werden in vorteilhafter Weise der Masterbatch und die Additive mit geeigneten Vorrichtungen in den Extruder oder in die Polyesterschmelze dosiert, bzw. dem Granulat bereits vorab zugefügt.

[0046] Die Beimischung des SiO<sub>2</sub>-Pulvers zum PET kann beispielsweise über das sogenannte "Melt Conditioning"-Verfahren zur kontinuierlichen Modifizierung von Polyesterschmelzen erfolgen (DE 40 39 857 C2). Gemäß dem "Melt Conditioning"-Verfahren wird ein Teil der Schmelze, die direkt aus der Polykondensation oder von einer Aufschmelzung kommen kann, aus dem Hauptschmelzestrom abgezweigt. Dieser Teilstrom wird in einem Seitenstromextruder eingespeist und dort mit dem SiO<sub>2</sub>-Additiv beaufschlagt und anschließend dispergiert. Das dispergierte und gemischte Schmelzekonzentrat wird danach in die Hauptschmelzeleitung geführt und dort über einen statischen Mischer auf die Endkonzentration verdünnt. Siliconöl und Ethylenglykol werden flüssig zudosiert. Die zwei flüssigen Additive können in die Hauptschmelzeleitung vor dem statischen Mischer dosiert werden.

[0047] Weiterhin ist es auch möglich, falls man direkt von Standard PET-Granulat ausgeht und dieses in einem Spinnextruder aufschmilzt, das SiO<sub>2</sub>-Pulver sowie das Siliconöl und Ethylenglykol direkt zum PET-Granulat in den Spinnextruder einzudosieren, dort die Additive mit dem Polyethylenterephthalat zu mischen und anschließend die Mischung zu verspinnen.

[0048] Wie bereits oben ausgeführt wurde, kann das Additiv bzw. die erfindungsgemäße Additiv-Kombination sowohl als reine Substanz bzw. Substanzmischung, als auch in Masterbatchform zugegeben werden. Zusätzlich können aber auch weitere Zusatzstoffe und Additive eingearbeitet und mitversponnen werden. Das Polyethylenterephthalat selbst kann auch bereits übliche Zusatzstoffe wie Mattierungsmittel (Titandioxid), Stabilisatoren, Katalysatoren etc. enthalten. In der vorliegenden Anmeldung versteht man unter "Polyethylenterephthalat" (PET) oder "Polyester" Polyester, die mindestens 90 Mol-% Polyethylenterephthalat-Einheiten und maximal 10 Mol-% Einheiten enthalten, die von einem anderen Diol als Ethylenglykol, wie zum Beispiel Diethylenglykol, Tetramethylenglykol oder einer anderen-Dicarbonsäure als Terephthalsäure, beispielsweise Isophthalsäure, Hexahydroterephthalsäure, Dibenzoesäure abgeleitet sind.

[0049] Man kann Polyethylenterephthalat gegebenenfalls zusätzlich mit geringen Mengen der bereits oben angesprochenen Verzweiger, wie beispielsweise Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Pentaerythrit, Glycerin, Trimesinsäure, Trimelithsäure oder Pyromelithsäure, modifizieren. Der Ausgangspolyester kann aber auch bekannte Zusätze enthalten, um die Fähigkeit der Färbung zu modifizieren, wie z.B. Natrium-3,5-dicarboxybenzolsulfonat.

[0050] Das erfindungsgemäße Verfahren hat weiterhin den großen Vorteil, daß die Polykondensationsanlage immer mit den gleichen Standardeinstellungen betrieben werden kann. Es kann textiles Standardgranulat nach dem Direktveresterungsverfahren oder dem Umesterungsverfahren verwendet werden. Die für die spezielle Anforderung notwendigen Additive werden erst nach der Polykondensation, vor dem Verspinnen, zugegeben, was eine hohe Flexibilität und Wirtschaftlichkeit ermöglicht. Erfindungsgemäß wurden daher solche Additive gefunden, welche zum erwünschten Effekt führen, innert kurzer Verweilzeit in die hochviskose Polyesterschmelze eingearbeitet werden können, keine Polykondensationsbedingungen (Vakuum zur Entfernung niedermolekularer Spaltprodukte) erfordern und die Spinnbarkeit nicht beeinträchtigen. Die Additive sind zudem stabil und werden nicht ausgewaschen.

[0051] Die erfindungsgemäßen Fasern bzw. das erfindungsgemäße Verfahren sollen nun durch die folgenden Beispiele und Figuren näher erläutert werden. Verwendet wurden übliche, dem Fachmann bekannte Spinnmaschinen und Streckverfahren für die Stapelfaserherstellung wie sie z.B. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5<sup>th</sup> Ed. Vol.

[0052] A10, Fibers, 3. General Production Technology, Seiten 550 bis 561 beschrieben sind.

[0053] Es zeigen:

Figur 1 die für die verschiedenen Beispiele gemessenen DST-Werte in Abhängigkeit von der Ethylenglykolverzweiger; der DST-Wert wurde an Polyesterfasern mit einem Titer von 2,4 dtex gemessen;

Figur 2 die Abhängigkeit des DST-Wertes von der Zugabe des Siliconöls (Struktol® bzw. Baysilon®). Weiterhin ist in Figur 2 die Korrelation der DST-Werte mit der eingebrachten Struktol®-Menge bei gleichzeitiger Zugabe von 0,10 Gew.-% Ethylenglykol dargestellt;

Figur 3 die für die verschiedenen Beispiele gemessenen DST-Werte der Fasern mit einem Titer von 2,4 dtex in Abhängigkeit vom SiO<sub>2</sub>-Gehalt bei gleichzeitiger Zugabe von 0,10 bzw. 0,14 Gew.-% Ethylenglykol;

Figur 4 die für die verschiedenen Beispiele gemessenen DST-Werte für einen Fasertiter von 2,4 dtex in Abhängigkeit von Ethylenglykol-Zugabe, SiO<sub>2</sub>- und Siliconölgelhalt, wobei die im DST-Bereich zwischen 500 und 700 eingetragenen Messpunkte dem besonders bevorzugten Erfindungsbereich entsprechen.

#### Beispiele 1 bis 20

Eingesetzte Substanzen:

##### [0054]

Polyethylenterephthalat (PET):	Standard PET in Textilqualität mit rel. Viskosität 1,65 (gemessen 1 % in m-Kresol bei 20°C) mit 0,3 % TiO <sub>2</sub>
Siliconöl:	Dihydroxyterminiertes Polydimethylsiloxan mit n =40 (Handelsname Struktol® Polydis 3999 der Firma Schill und Seilacher, Hamburg) Polydimethylsiloxan ohne endständige OH-Gruppen: Handelsname Baysilon® M 1000 der Firma Bayer, Leverkusen
Diol:	Ethylenglykol (EG)
SiO <sub>2</sub> :	Siliciumdioxid, (Aerosil® 200 der Firma Degussa)
DST-Wert-Bestimmung:	Die DST-Wert-Bestimmung erfolgte gemäß US-A-5,858,529, Sp. 3, Z. 54-65.

##### Versuchsdurchführung:

[0055] Auf einer Schmelzspinnmaschine wurde mit 0,3 % TiO<sub>2</sub> mattiertes Standard-PET Granulat mit einer relativen Viskosität von 1,65 (1 %-lg in m-Kresol/20 °C) aufgeschmolzen und gemäß Tabelle 2 mit den angegebenen Additiven gemischt. Aus einer Düsenplatte mit 845 Bohrungen und 0,35 mm Lochdurchmesser wurden bei einer Schmelztemperatur von 258°C Fäden mit einem Durchsatz von 599 g/min ausgepresst, mittels Zentralanblasung abgekühlt, mit 891 m/min abgezogen und in eine Kanne abgelegt. Die ersponnenen Kabel wurden anschliessend auf einer Faserstrasse etwa 3,2-fach verstreckt, gekräuselt, thermofixiert und zu Stapelfasern geschnitten.

[0056] Die flüssigen Komponenten (Siliconöl und EG) wurden direkt in den Granulateinlauf des Spinnextruders dosiert. Das SiO<sub>2</sub>-Pulver wurde über ein Dosiergerät (der Firma Koch Maschinentechnik GmbH, D-Ispringen/Pforzheim) mit dem Granulat gemischt. Bei den meisten Varianten wurde das SiO<sub>2</sub> als Masterbatch (10 Gew.-% SiO<sub>2</sub> in Polyesterträgermaterial) eingesetzt.

Tabelle 2

Beispiele	Titer [dtex]*	EG**	Siliconöl	SiO <sub>2</sub> -Endkonzentration im PET
1	2,40	0,14%		
2	2,40	0,14%	0,40% Struktol®	
3	2,40	0,14%		0,50 % SiO <sub>2</sub>
4	2,40	0,14%	0,40% Struktol®	0,50 % SiO <sub>2</sub>
5	2,40	0,14%	0,40% Struktol®	0,20 % SiO <sub>2</sub>
6	2,40			
7	2,40		0,40% Struktol®	
8	2,40		0,90% Struktol®	
9	2,40	0,10%		
10	2,40	0,10%	0,40% Struktol®	
11	2,40	0,10%	0,90% Struktol®	
12	2,40	0,10%		0,20% SiO <sub>2</sub>
13	2,40	0,10%		0,50 % SiO <sub>2</sub>
14	2,40	0,14%	0,40% Struktol®	0,50 % SiO <sub>2</sub>
15	2,40	0,16%	0,40% Struktol®	0,50 % SiO <sub>2</sub>
16	2,40	0,16%	0,40% Struktol®	0,20 % SiO <sub>2</sub>
17	2,40	0,14%		0,20 % SiO <sub>2</sub>
18	1,67	0,16%	0,40% Struktol®	0,20 % SiO <sub>2</sub>
19	2,40		0,60% Baysilon®	
20	2,40		0,40% Baysilon®	

\* Endtiter

\*\* EG = Ethylenglykol

[0057] Das Hauptziel der Untersuchungen bestand darin, das Qualitätsniveau der Trevira-Faser Trevira® 350 bezüglich Pillingresistenz zu erreichen. Die Eigenschaften dieser Faser sind in der Tabelle 3 dargestellt und dienen als Vergleichsmaßstab zu den mit den gleichen Methoden gemessenen, erfindungsgemäßen Fasern.

Tabelle 3

Vergleichswerte der Faser Trevira® 350 (gemessen gemäß Methode wie Tab. 1)		
	TREVIRA® 350	TREVIRA® 350
Titer [dtex]	2,36	1,64
Festigkeit [cN/dtex]	2,69	2,64
Dehnung [%]	50,84	28,46
DST	545	655

[0058] Bei den Versuchen der vorliegenden Erfindung wurden folgende Viskositätswerte für die extrudierten Fäden unter der Spinnöse gemessen:

Tabelle 4

Viskositäten (relative Viskosität) der Beispiele 1 bis 20	
Beispiel	RV, 1% in m-Kresol gemessen
1	1,471
2	1,458
3	1,456
4	1,446
5	1,445
6	1,650
7	1,641
8	1,630
9	1,500
10	1,497
11	1,493
12	1,490
13	1,479
14	1,440
15	1,436
16	1,432
17	1,467
18	1,427
19	1,638
20	1,631

**[0059]** Beispiel 6 stellt eine Nullvariante ohne jegliche Additivzugabe dar.

Tabelle 5

Textile Daten der fertigen Fasern				
Beispiel	Titer [dtex]	Festigkeit [cN/dtex]	Dehnung %	DST*
1	2,34	3,38	48,37	1382
2	2,31	3,36	48,66	932
3	2,43	2,93	53,45	997
4	2,30	3,00	49,25	673
5	2,40	3,07	54,27	715
6	2,42	4,02	48,79	3008
7	2,41	3,98	54,50	1451
8	2,41	4,00	52,27	1304
9	2,44	3,61	52,86	1649
10	2,31	3,68	53,01	990
11	2,47	3,60	51,33	905
12	2,35	3,36	52,15	1208
13	2,37	3,21	54,97	1140
14	2,31	2,90	53,01	622
15	2,47	2,69	55,33	511
16	2,35	2,92	52,15	618
17	2,43	3,09	54,72	1045
18	1,69	2,90	47,97	696
19	2,37	3,90	52,10	2170
20	2,41	3,95	51,89	2273

\*DST = Drahtscheuertourenwert

**[0060]** Festzustellen ist, daß im Vergleich zur Trevirafaser die Beispiele 14 bis 16 für den 2,4-dtex-Typ und das Beispiel 18 für den 1,7-dtex-Typ alle Anforderungen erfüllen (wie schon in Tabelle 1 dargestellt).

## Patentansprüche

### 1. Polyesterfasern mit verminderter Pillingneigung, enthaltend

(1) einen Polyester als fadenbildendes Polymer, das aus mindestens 90 Mol.-% Polyethylterephthalat-Einheiten besteht, sowie

(2) ein Diol aus der Gruppe Ethylenglykol, Diethylenglykol und Triethylenglykol in einer Menge, die den Polyester auf eine relative Viskosität im Bereich von 1,37 - 1,58 (gemessen 1%-ig in m-Kresol) abgebaut hat, und

(3) 0,003 bis 1,0 Gew.-% in dem Polyestermaterial fein verteilte Siliciumdioxid- oder Kieselsäure-Teilchen, bezogen auf das fadenbildende Polymere, und

(4) 0,003 bis 2,0 Gew.-% Siliconöl, bezogen auf das fadenbildende Polymere, wobei im Fall von im Siliconöl vorhandenen reaktiven Gruppen diese mindestens teilweise chemisch an die Polyester-Makromoleküle gebunden sind, und

(5) wahlweise weitere übliche, bekannte verarbeitungs- oder verwendungsspezifische Additive, wobei die Polyesterfasern eine relative Viskosität von 1,37 bis 1,58, gemessen 1%-ig in m-Kresol, aufweisen.

2. Polyesterfasern gemäß Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Siliciumdioxid ein feinteiliges, poröses Siliciumdioxid-Pulver ist.
3. Polyesterfasern gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Siliciumdioxid Primärteilchengrößen von <30 µm, vorzugsweise < 100 nm aufweist.
4. Polyesterfasern nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Siliciumdioxid in der Form eines Masterbatches auf Polyesterbasis mit 1 bis 20 Gew.-% SiO<sub>2</sub>, bevorzugt 5 bis 15 Gew.-% SiO<sub>2</sub>, verwendet wird.
5. Polyesterfasern gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Siliconöl ein Polydialkylsiloxan, Polydiarylsiloxan oder Polyalkarylsiloxan, vorzugsweise Polydimethylsiloxan ist.
6. Polyesterfasern gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass Siliconöl verwendet wird, welches reaktive Hydroxylgruppen, vorzugsweise zwei endständige reaktive Hydroxylgruppen pro Molekül aufweist.
7. Polyesterfasern gemäß Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Siliconöl um ein Polydimethylsiloxan mit zwei endständigen Hydroxylgruppen handelt.
8. Polyesterfasern gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie Drahtscheuertouren-Werte von unter 700 aufweisen.
9. Polyesterfasern gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie Drahtscheuertouren-Werte von etwa 600 aufweisen.
10. Polyesterfasern gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als fadenbildendes Polymer Polyethylenterephthalat eingesetzt wird.
11. Polyesterfasern gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Siliciumdioxid- bzw. Kieselsäureteilchen, bezogen auf das fadenbildende Polymere, in Mengen von 0,05 bis 0,3 Gew.-% eingesetzt werden und daß das Siliconöl in Mengen von 0,05 bis 0,5 Gew.-% eingesetzt wird.
12. Polyesterfasern gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyesterfasern eine relative Viskosität von 1,40 bis 1,55 gemessen 1%-ig in m-Kresol, aufweisen.
13. Polyesterfasern gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine relative Viskosität von 1,42 bis 1,48, gemessen 1%-ig in m-Kresol, aufweisen.
14. Verfahren zur Herstellung von Polyesterfasern gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kombination der Additive (2), (3) und (4) dem Polyestergranulat vor dem Aufschmelzen bzw. in der Schmelze vor dem Verspinnen zudosiert und darin vermischt bzw. dispergiert und anschließend die Schmelzemischung verspinnt.
15. Verfahren gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass man zur kontinuierlichen Modifizierung der Polyestererschmelze einen Teil der Schmelze aus dem Hauptschmelzstrom abzweigt, diesen Teilstrom in einen Seitenstrom einspeist, dort mit dem Siliciumdioxid oder Kieselsäurepulver beaufschlagt und dieses darin dispergiert, das dispergierte und gemischte Schmelzekonzentrat aus dem Seitenstrom zurück in die Hauptschmelzeleitung führt und dort über einen statischen Mischer auf die Endkonzentration verdünnt, das Diol und das Siliconöl flüssig vor dem statischen Mischer dosiert werden, und man anschließend die Schmelzemischung verspinnt.
16. Polyesterfaser gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man von einem Polyester mit relativer Viskosität von > 1,55 ausgeht, der durch Zugabe eines aliphatischen oder alicyclischen Diols auf die gewünschte Zielviskosität (relative Viskosität, gemessen 1%-ig in m-Kresol) im Bereich von 1,40 bis 1,55, bevorzugt auf 1,42 bis 1,48, abgebaut wird.

Fig. 1

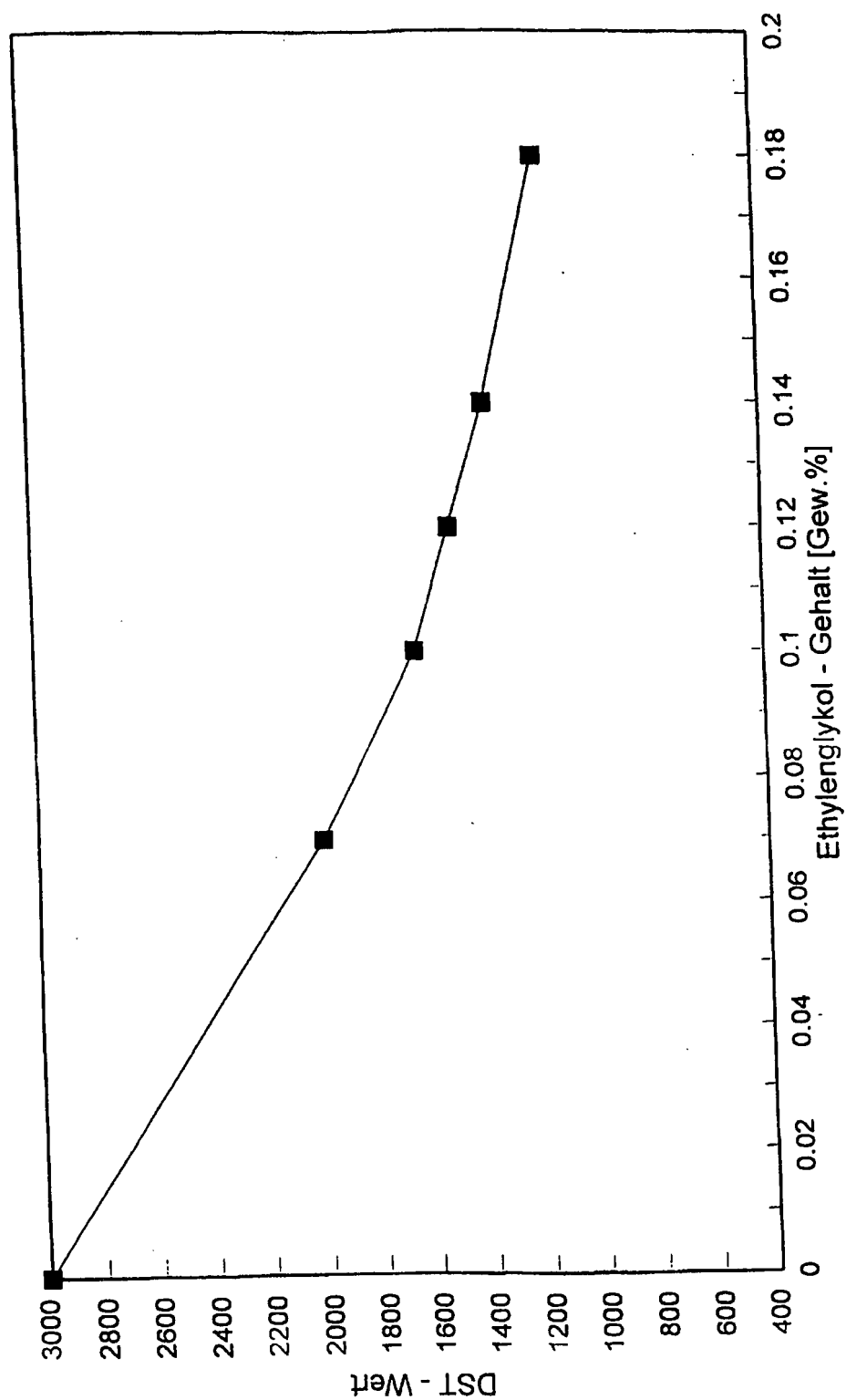




Fig. 2

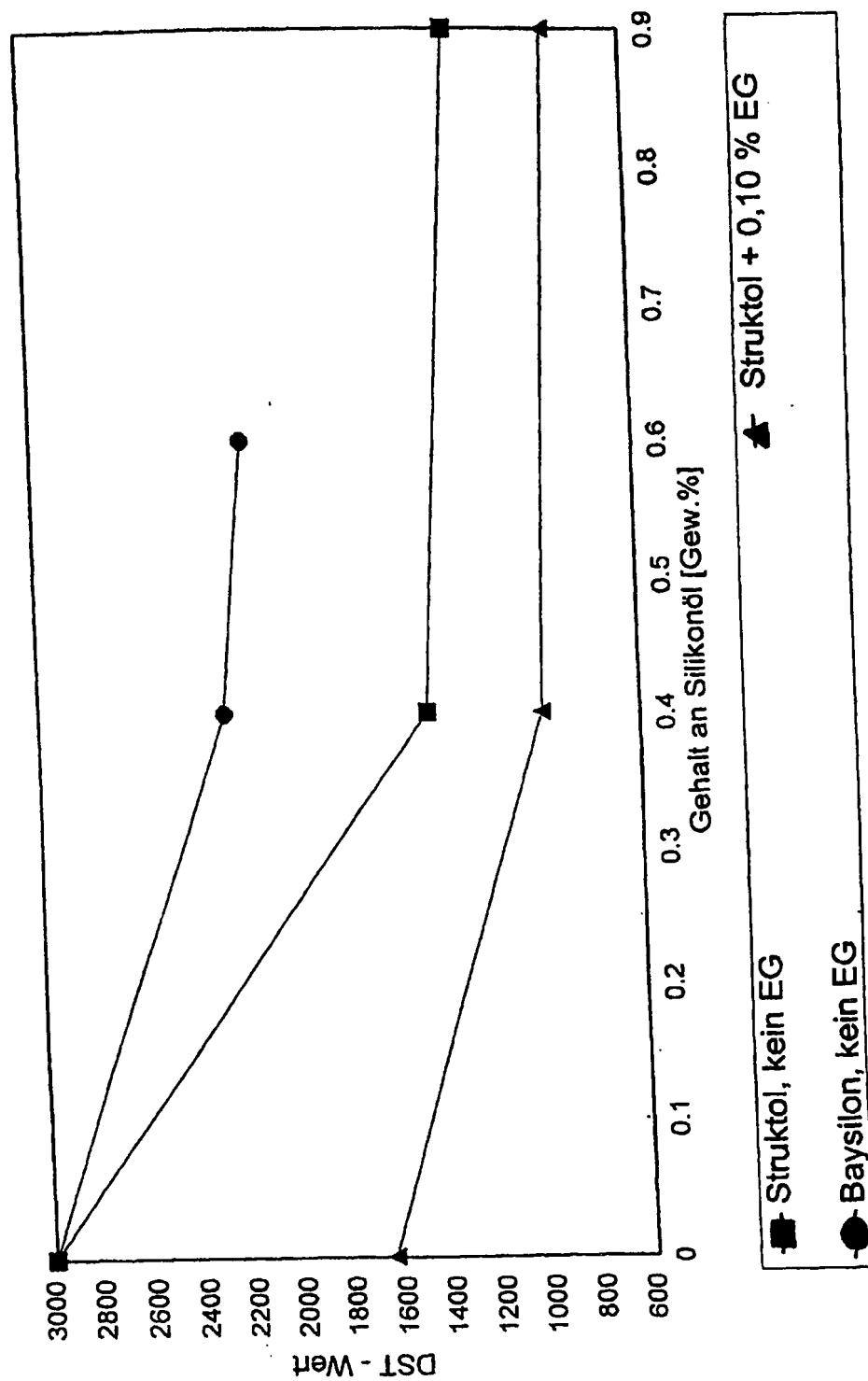


Fig. 3

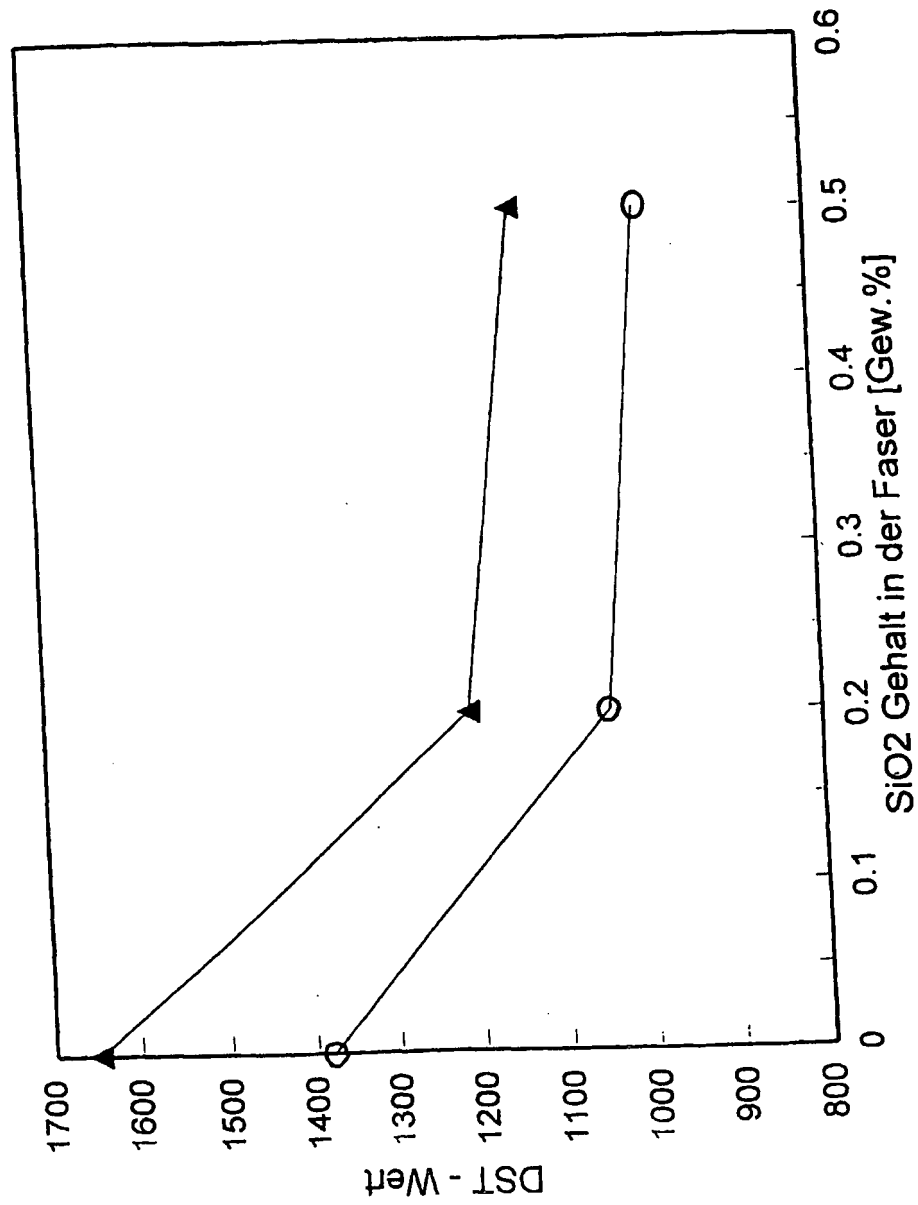
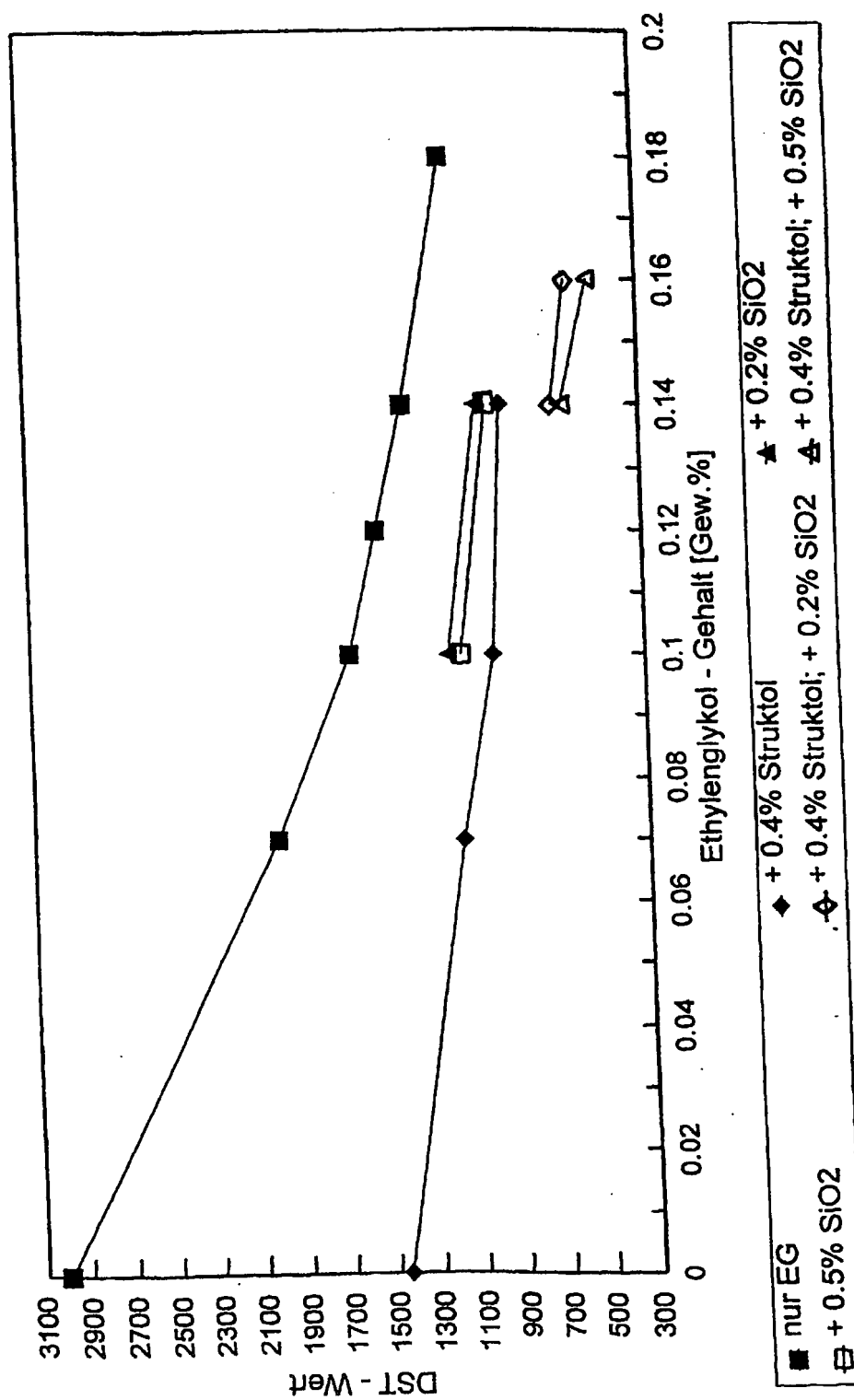


Fig. 4





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 00 12 1979

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch
D, A	US 4 359 557 A (WATKINS KENNETH R ET AL) 16. November 1982 (1982-11-16) * das ganze Dokument *	1, 10, 16
A	DE 28 04 608 A (BAYER AG; HUELS FASERWERKE) 9. August 1979 (1979-08-09) * das ganze Dokument *	1, 10, 16
D, A	DD 104 089 A (GRÖGGER C ET AL) 20. Februar 1974 (1974-02-20) * das ganze Dokument *	1-7, 10, 11
D, A	DE 12 37 727 B (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 30. März 1967 (1967-03-30) * das ganze Dokument *	1-3, 10, 11
A	US 3 193 516 A (BROATCH W N ET AL) 6. Juli 1965 (1965-07-06) * das ganze Dokument *	1, 5, 10
		KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
		D01F6/62 D01F1/10
		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
		D01F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG	29. Januar 2001	Tarrida Torrell, J
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		
<p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet  Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie  A : technologischer Hintergrund  O : mündliche Offenbarung  P : Zwischenliteratur</p>		
<p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze  E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  D : in der Anmeldung angeführtes Dokument  L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument  &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>		

EPO FORM 1503 03.82 (P04003)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 12 1979

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.  
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

29-01-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4359557	A	16-11-1982	KEINE		
DE 2804608	A	09-08-1979	KEINE		
DD 104089	A	20-02-1974	SU	865872 A	23-09-1981
DE 1237727	B		FR	1258006 A	24-07-1961
			GB	954024 A	
US 3193516	A	06-07-1965	FR	1312950 A	03-04-1963
			GB	941493 A	

EPO FORM P4481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

EP1273610

**Title:**  
**POLYESTER RESIN AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF**

**Abstract:**

A polyester resin, whereby a molded product excellent in a gas barrier property and also excellent in an ultraviolet shielding property, a color tone, etc., and which is particularly suitable for molding a bottle for e.g. a beverage required to have an aroma retention property, and further, a polyester resin, whereby the acetaldehyde content as a molded product is reduced to eliminate an influence over the taste, aroma, etc. of the content, and a process for its production, wherein the polycondensability is improved, are to be presented. A polyester resin produced by polycondensing a dicarboxylic acid component containing terephthalic acid or its ester-forming derivative as the main component, and a diol component containing ethylene glycol as the main component in the presence of (1) a compound of at least one member selected from the group consisting of titanium group elements in Group 4A of the periodic table, via an esterification reaction or an ester exchange reaction, characterized in that the content of copolymerized components other than the terephthalic acid component and the ethylene glycol component, is not more than 4 mol% based on the total dicarboxylic acid component, and in a molded product with a thickness of 3.5 mm injection-molded at 280 DEG C, the difference between the absorbance at a wavelength of 395 nm and the absorbance at a wavelength of 800 nm is at least 0.08, and the difference between the absorbance at a wavelength of 500 nm and the absorbance at a wavelength of 800 nm is at most 0.05; and a process for producing a polyester resin, which comprises polycondensing a dicarboxylic acid component containing terephthalic acid or its ester-forming derivative as the main component, and a diol component containing ethylene glycol as the main component in the presence of (1) a compound of at least one member selected from the group consisting of titanium group elements in Group 4A of the periodic table, (2) a compound of at least one element selected from the group consisting of metal elements of Group Ia of the periodic table, elements of Group IIa of the periodic table, manganese, iron and cobalt, and (3) a phosphorus compound, via an esterification reaction or an ester exchange reaction, characterized in that the amounts of the respective compounds (1), (2) and (3) are such amounts that their contents will be from 0.02 to 0.2 mol as the total amount (T) of atoms of the compound (1), from 0.04 to 0.6 mol as the total amount (M) of atoms of the compound (2) and from 0.02 to 0.4 mol as the total amount (P) of atoms of the compound (3), per 1 ton of the polyester resin.

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 1 273 610 A1**

(12)

**EUROPEAN PATENT APPLICATION**  
published in accordance with Art. 158(3) EPC

18

(43) Date of publication:  
**08.01.2003 Bulletin 2003/02**

(51) Int Cl.7: **C08G 63/85**

(21) Application number: **02711343.0**

(86) International application number:  
**PCT/JP02/00981**

(22) Date of filing: **06.02.2002**

(87) International publication number:  
**WO 02/062869 (15.08.2002 Gazette 2002/33)**

(84) Designated Contracting States:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR**  
Designated Extension States:  
**AL LT LV MK RO SI**

- **NUKUI, Masahiro, c/o Mitsubishi Yokkaichi-shi, Mie 510-0848 (JP)**
- **YATSUGI, Yutaka, c/o Mitsubishi Yokkaichi-shi, Mie 510-0848 (JP)**
- **MATSUI, Kenichi, c/o Center for Analytical Yokkaichi-shi, Mie 510-0848 (JP)**

(30) Priority: **06.02.2001 JP 2001029135**

(71) Applicant: **MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION**  
**Chiyoda-ku, Tokyo 100-0005 (JP)**

(74) Representative:  
**TER MEER STEINMEISTER & PARTNER GbR**  
Patentanwälte,  
Mauerkircherstrasse 45  
81679 München (DE)

(72) Inventors:  
• **FUJIMORI, Yoshihiro, c/o Mitsubishi Yokkaichi-shi, Mie 510-0848 (JP)**

(54) **POLYESTER RESIN AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF**

(57) A polyester resin, whereby a molded product excellent in a gas barrier property and also excellent in an ultraviolet shielding property, a color tone, etc., and which is particularly suitable for molding a bottle for e. g. a beverage required to have an aroma retention property, and further, a polyester resin, whereby the acetaldehyde content as a molded product is reduced to eliminate an influence over the taste, aroma, etc. of the content, and a process for its production, wherein the polycondensability is improved, are to be presented.

A polyester resin produced by polycondensing a dicarboxylic acid component containing terephthalic acid or its ester-forming derivative as the main component, and a diol component containing ethylene glycol as the main component in the presence of (1) a compound of at least one member selected from the group consisting of titanium group elements in Group 4A of the periodic table, via an esterification reaction or an ester exchange reaction, characterized in that the content of copolymerized components other than the terephthalic acid component and the ethylene glycol component, is not more than 4 mol% based on the total dicarboxylic acid component, and in a molded product with a thickness of 3.5 mm injection-molded at 280°C, the difference between the absorbance at a wavelength of 395 nm and

the absorbance at a wavelength of 800 nm is at least 0.08, and the difference between the absorbance at a wavelength of 500 nm and the absorbance at a wavelength of 800 nm is at most 0.05; and a process for producing a polyester resin, which comprises polycondensing a dicarboxylic acid component containing terephthalic acid or its ester-forming derivative as the main component, and a diol component containing ethylene glycol as the main component in the presence of (1) a compound of at least one member selected from the group consisting of titanium group elements in Group 4A of the periodic table, (2) a compound of at least one element selected from the group consisting of metal elements of Group 1a of the periodic table, elements of Group 11a of the periodic table, manganese, iron and cobalt, and (3) a phosphorus compound, via an esterification reaction or an ester exchange reaction, characterized in that the amounts of the respective compounds (1), (2) and (3) are such amounts that their contents will be from 0.02 to 0.2 mol as the total amount (T) of atoms of the compound (1), from 0.04 to 0.6 mol as the total amount (M) of atoms of the compound (2) and from 0.02 to 0.4 mol as the total amount (P) of atoms of the compound (3), per 1 ton of the polyester resin.

EP 1 273 610 A1

## Description

TECHNICAL FIELD

5 [0001] The present application claims a benefit of Japanese Patent Application No. 2001-29135, and the content of this application will be referred to as a reference in the present specification.

[0002] The present invention relates to a polyester resin, whereby a molded product excellent in a gas barrier property and also excellent in an ultraviolet shielding property, a color tone, etc., and which is particularly suitable for molding a bottle for e.g. a beverage required to have an aroma retention property, and further, to a polyester resin, whereby  
10 the acetaldehyde content in a molded product is reduced to eliminate an influence over the taste, aroma, etc. of the content, and a process for its production, whereby the polycondensability is improved.

BACKGROUND ART

15 [0003] Heretofore, a polyester resin such as a polyethylene terephthalate resin has been widely used for packaging containers for various beverages, etc., since it is excellent in mechanical strength, chemical stability, gas barrier property, aroma-retention property, hygienics, etc., and is relatively inexpensive and light in weight. Especially, as a container for a beverage which requires heat sterilization filling, for e.g. a fruit juice beverage, a bottle having a high gas barrier property, etc. imparted by an application of stretch heat setting, has shown a rapid expansion. Such a bottle is produced,  
20 for example, by injection molding a bottomed tubular preform, reheating the preform to soften it, followed by stretch blow molding. At that time, the blow mold is heated to apply heat setting to the bottle, whereby crystals of molecular chains aligned by stretching are fixed to provide the high gas barrier property, etc.

[0004] However, with respect to the polyethylene terephthalate resin to be used in such a field of beverage containers, in the case of a polyethylene terephthalate resin produced by using an antimony compound as a polycondensation catalyst, which is most commonly used for bottles for wide range of purpose, copolymerizable components such as isophthalic acid, diethylene glycol, etc. other than the terephthalic acid component and the ethylene glycol component, are copolymerized in an amount of from about 3 to 10 mol% based on the total dicarboxylic acid component in order to provide transparency, whereby the intended gas barrier property may not be obtained, whereby the aroma-retention property as a bottle tends to decrease, and the aroma of the content is likely to decrease, or the ultraviolet shielding property tends to be poor, whereby the flavor component or the color tone of the content is likely to deteriorate, and further, another problem is also worried such that antimony remaining in the resin will elute from the container at a high temperature and will transfer to the contained beverage although slightly. On the other hand, with a polyethylene terephthalate resin prepared by using a germanium compound as a polycondensation catalyst, which is commonly used for heat resistant bottles, copolymerizable components other than the terephthalic acid component and the ethylene glycol component, may be copolymerized in a relatively small amount at a level of more than 2 to 5 mol% based on the total dicarboxylic acid component, but the above-mentioned problem relating to a decrease of the aroma-retention property cannot still be solved, and the ultraviolet shielding property is also inferior, and further, the germanium compound is expensive, whereby an economical disadvantage cannot be avoided. Accordingly, it is strongly desired to have a substitute polycondensation catalyst developed.

40 [0005] Further, many polyethylene terephthalate resins have been proposed which are prepared by using titanium compounds as polycondensation catalysts, but they have had problems such that they lack in thermal stability, so that the obtainable resins tend to have a yellowish color tone, or the change in the color tone after being heated is substantial, and further have problems such that acetaldehyde, a cyclic trimer, etc. are formed in a large amount as by-products during the polycondensation and the melt molding, and when used as bottles, they tend to deteriorate the tastes, aromas, etc. of the contained beverages. Whereas, e.g. JP-A-8-73581 discloses a process for producing a polyethylene terephthalate resin which is colorless and excellent in transparency, by using a titanium compound, a cobalt compound, and a limited amount of complex-forming agent, such as phosphoric acid, phosphorous acid and/or phosphonic acid or its derivative. However, according to the study conducted by the present inventors, it has been found that the polyethylene terephthalate resin obtainable by this process is not one which is able to solve the above-mentioned problem such as a decrease in the aroma-retention property and the problem such as deterioration of the taste, the aroma, etc. of the content.

[0006] Further, EP-A-1013692 discloses that production of acetaldehyde as a by-product during the polycondensation and the melt molding can be suppressed by using titanium and metal compounds, as polycondensation catalysts, so that specific amounts of titanium atoms and metal atoms such as magnesium, would be in a specific ratio. Further,  
55 in JP-A-2000-339919 filed by the present applicants, it is disclosed that in the polycondensation in the presence of (1) a titanium compound, (2) a compound of at least one element selected from the group consisting of metal elements of Group 1A of the periodic table, elements of Group 2A of the periodic table and manganese, and (3) a phosphorus compound, the order of addition of the respective compounds (1), (2) and (3) is set to be (3), then (2) and then (1),



whereby by-products such as acetaldehyde, a cyclic trimer, etc., can be reduced. However, according to the study by the present inventors, it has been found that these methods are certainly effective to reduce by-products, but with the disclosed methods, there is still a room for improvement with respect to the gas barrier property, the ultraviolet shielding property or the polycondensability.

- 5 **[0007]** The present invention has been made in view of the above-described prior art, and it is an object of the present invention to provide a polyester resin, whereby a molded product excellent in the gas barrier property and also excellent in the ultraviolet shielding property, the color tone, etc., and which is particularly suitable for molding a bottle for e.g. a beverage required to have an aroma-retention property, and further, a polyester resin, whereby the acetaldehyde content as a molded product is reduced to eliminate an influence over the taste, the aroma, etc. of the content, and a process for its production, whereby the polycondensability is improved.

#### DISCLOSURE OF THE INVENTION

- 15 **[0008]** As its gist, the present invention provides a polyester resin produced by polycondensing a dicarboxylic acid component containing terephthalic acid or its ester-forming derivative as the main component, and a diol component containing ethylene glycol as the main component in the presence of (1) a compound of at least one member selected from the group consisting of titanium group elements in Group 4A of the periodic table, via an esterification reaction or an ester exchange reaction, characterized in that the content of copolymerized components other than the terephthalic acid component and the ethylene glycol component, is not more than 4 mol% based on the total dicarboxylic acid component, and in a molded product with a thickness of 3.5 mm injection-molded at 280°C, the difference between the absorbance at a wavelength of 395 nm and the absorbance at a wavelength of 800 nm is at least 0.08, and the difference between the absorbance at a wavelength of 500 nm and the absorbance at a wavelength of 800 nm is at most 0.05.

- 20 **[0009]** Further, as its gist, the present invention provides a process for producing a polyester resin, which comprises polycondensing a dicarboxylic acid component containing terephthalic acid or its ester-forming derivative as the main component, and a diol component containing ethylene glycol as the main component in the presence of (1) a compound of at least one member selected from the group consisting of titanium group elements in Group 4A of the periodic table, (2) a compound of at least one element selected from the group consisting of metal elements of Group 1A of the periodic table, elements of Group 2A of the periodic table, manganese, iron and cobalt, and (3) a phosphorus compound, via an esterification reaction or an ester exchange reaction, characterized in that the amounts of the respective compounds (1), (2) and (3) are such amounts that their contents will be from 0.02 to 0.2 mol as the total amount (T) of atoms of the compound (1), from 0.04 to 0.6 mol as the total amount (M) of atoms of the compound (2) and from 0.02 to 0.4 mol as the total amount (P) of atoms of the compound (3), per 1 ton of the polyester resin.

#### 35 BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

##### **[0010]**

- 40 Fig. 1(a): a plan view of a stepped molded plate for evaluation of the physical properties, molded in Examples.  
Fig. 1(b): a front view of the stepped molded plate for evaluation of the physical properties, molded in Examples.

#### BEST MODE FOR CARRYING OUT THE INVENTION

- 45 **[0011]** The polyester resin of the present invention is one produced by polycondensing a dicarboxylic acid component containing terephthalic acid or its ester-forming derivative as the main component, and a diol component containing ethylene glycol as the main component, via an esterification reaction or an ester exchange reaction, and is preferably a polycondensate of a dicarboxylic acid component in which the terephthalic acid component constitutes at least 96 mol%, more preferably at least 99 mol%, of the total dicarboxylic acid component, with a diol component in which the ethylene glycol component constitutes at least 96 mol%, more preferably at least 97 mol%, of the total diol component.
- 50 If the proportion of the terephthalic acid component in the total dicarboxylic acid component, and the proportion of the ethylene glycol component in the total diol component, are less than the above ranges, the aligned crystallization of the molecular chains by stretching at the time of molding a bottle, etc., tends to be inadequate, whereby the mechanical strength, the gas barrier property, the heat resistance, etc., as a molded product such as a bottle, tend to be inadequate.
- 55 **[0012]** And, in the polyester resin of the present invention, it is essential that the content of copolymerizable components other than the terephthalic acid component and the ethylene glycol component is not more than 4 mol%, preferably not more than 3 mol%, further preferably not more than 2 mol%. If the content of copolymerizable components exceeds the above range, it tends to be difficult to obtain a molded product which is excellent in e.g. the aroma-retention property, etc., and in which the acetaldehyde content is reduced.

[0013] Further, the ester-forming derivative of terephthalic acid may, for example, be a C<sub>1-4</sub> alkyl ester, a halogenated product, etc. Further, dicarboxylic acid components other than terephthalic acid or its ester-forming derivative, may, for example, be an aromatic dicarboxylic acid such as phthalic acid, isophthalic acid, dibromoisophthalic acid, sodium sulfoisophthalate, phenylene dioxydicarboxylic acid, 4,4'-diphenyl dicarboxylic acid, 4,4'-diphenyl ether dicarboxylic acid, 4,4'-diphenyl ketone dicarboxylic acid, 4,4'-diphenoxyethane dicarboxylic acid, 4,4'-diphenylsulfone dicarboxylic acid or 2,6-naphthalene dicarboxylic acid, an alicyclic dicarboxylic acid such as hexahydroterephthalic acid or hexahydroisophthalic acid, and an aliphatic dicarboxylic acid such as succinic acid, glutaric acid, adipic acid, pimelic acid, suberic acid, azelaic acid, sebacic acid, undecadicarboxylic acid or dodecadicarboxylic acid, as well as a C<sub>1-4</sub> alkyl ester thereof, and a halogenated product thereof. Among them, in the present invention, isophthalic acid or its ester-forming derivative is preferred, and the proportion in the total dicarboxylic acid component is preferably from 0.1 to 3 mol%. If isophthalic acid is within this range, the solid phase polycondensation rate is high, and reduction of the acetaldehyde content in a molded product of the obtainable resin tends to be facilitated.

[0014] Further, as the diol component other than ethylene glycol, diethylene glycol formed as a by-product in the reaction system may be mentioned, and the proportion of such diethylene glycol in the total diol component is preferably not more than 3 mol%, more preferably from 1 to 3 mol%, inclusive of one added as a copolymerizable component from outside the system. If diethylene glycol exceeds this range, a problem tends to occur such that when the obtainable resin is formed into a molded product, the gas barrier property decreases, or it tends to be difficult to reduce the acetaldehyde content. Further, other diol components may, for example, be an aliphatic diol such as trimethylene glycol, tetramethylene glycol, pentamethylene glycol, hexamethylene glycol, octamethylene glycol, decamethylene glycol, neopentyl glycol, 2-ethyl-2-butyl-1,3-propane diol, polyethylene glycol or polytetramethylene ether glycol, an alicyclic diol such as 1,2-cyclohexanediol, 1,4-cyclohexanediol, 1,1-cyclohexanedimethylol, 1,4-cyclohexanedimethylol or 2,5-norbornanedimethylol, and an aromatic diol such as xylylene glycol, 4,4'-dihydroxybiphenyl, 2,2-bis(4'-hydroxyphenyl)propane, 2,2-bis(4'- $\beta$ -hydroxyethoxyphenyl)propane, bis(4-hydroxyphenyl)sulfone or bis(4- $\beta$ -hydroxyethoxyphenyl)sulfonic acid, as well as an ethylene oxide adduct or a propylene oxide adduct, of 2,2-bis(4'-hydroxyphenyl)propane.

[0015] Further, copolymerizable components may, for example, be a hydroxycarboxylic acid or an alkoxycarboxylic acid, such as glycolic acid, p-hydroxybenzoic acid or p- $\beta$ -hydroxyethoxybenzoic acid, a single functional component such as stearyl alcohol, henecosan-1-ol, octacosan-1-ol, benzyl alcohol, stearic acid, behenic acid, benzoic acid, t-butyl benzoic acid or benzoylbenzoic acid, and a polyfunctional component with at least trifunctional, such as tricarboxylic acid, trimellitic acid, trimesic acid, pyromellitic acid, naphthalene tetracarboxylic acid, gallic acid, trimethylolpropane, trimethylolpropane, glycerol, pentaerythritol or sugar ester.

[0016] The polyester resin of the present invention is such that in a molded product with a thickness of 3.5 mm injection-molded at 280°C, the difference between the absorbance at a wavelength of 395 nm and the absorbance at a wavelength of 800 nm is at least 0.08, and this difference in absorbance is preferably at least 0.15, more preferably at least 0.20. If this difference in absorbance is less than the above range, it tends to be difficult to obtain a molded product excellent in the ultraviolet shielding property. Further, in a molded product having a thickness of 3.5 mm injection-molded at 280°C, the difference between the absorbance at a wavelength of 500 nm and the absorbance at a wavelength of 800 nm is at most 0.05, and this difference in absorbance is preferably at most 0.04, more preferably at most 0.03. If this difference in absorbance is less than the above range, it tends to be difficult to obtain a molded product excellent in the color tone. Here, the absorbance of a molded product is a value at each wavelength when measured by means of an ultraviolet visible light absorption photometer within a wavelength range of from 300 to 800 nm at a scanning speed of 127 nm/min.

[0017] Further, the polyester resin of the present invention is such that the temperature-rising crystallization temperature (T<sub>c</sub>) of the resin in the molded product after the injection molding at 280°C, is preferably from 150 to 180°C, more preferably from 155 to 165°C, particularly preferably from 157 to 164°C. This temperature-rising crystallization temperature (T<sub>c</sub>) relates to the crystallization rate of the mouth stopper portion, etc. at the time of molding a bottle, and if the temperature-rising crystallization temperature (T<sub>c</sub>) is either less than the above range or more than the above range, the dimensional stability at the mouth stopper portion deteriorates as a bottle, and a problem such as leakage of a gas from the mouth stopper portion or deterioration of the aroma-retention property, tends to result. Here, the temperature-rising crystallization temperature (T<sub>c</sub>) is one obtained by measuring the crystallization peak temperature observed in the temperature rise when the temperature was raised from 20°C to 285°C at a rate of 20°C/min in a nitrogen stream by means of a differential scanning calorimeter.

[0018] Further, the polyester resin of the present invention is such that the intrinsic viscosity ([ $\eta$ ]) is preferably from 0.70 to 0.90 dL/g, more preferably from 0.70 to 0.80 dL/g, as a value measured at 30°C in a solution in a mixed solvent of phenol/tetrachloroethane (weight ratio: 1/1). If the intrinsic viscosity ([ $\eta$ ]) is less than the above range, the mechanical strength tends to be inadequate as a molded product such as a bottle. On the other hand, if it exceeds the above range, the moldability for a bottle or the like tends to deteriorate, and it tends to be difficult to control production of acetaldehyde, etc. as by-products at the time of the melt molding. Further, as the color tone, the color coordinate value b of the

Hunter's color difference formula in the Lab color system as disclosed in Reference 1 in JIS Z8730, is preferably not more than 4, more preferably from -5 to 2. If value b exceeds the above range, the color tone tends to be yellowish as a molded product such as a bottle. Further, the cyclic trimer content (CT) is preferably not more than 0.50 wt%, more preferably not more than 0.40 wt%. If the cyclic trimer content (CT) exceeds the above range, contamination of the mold tends to occur during molding of a bottle, etc.

[0019] Further, the acetaldehyde content (AA<sub>1</sub>) is preferably not more than 5.0 ppm, more preferably not more than 3.0 ppm. Further, the acetaldehyde content (AA<sub>2</sub>) of the resin in a molded product after injection-molded at 280°C, is preferably not more than 20 ppm, more preferably not more than 18 ppm, particularly preferably not more than 15 ppm. If the acetaldehyde content (AA<sub>1</sub>) and the acetaldehyde content (AA<sub>2</sub>) exceed the above ranges, it tends to be difficult to eliminate an influence over the taste, the aroma, etc. of the content, as a molded product such as bottle. Further, the haze of a molded product with a thickness of 5 mm after the injection molding at 280°C is preferably not more than 10%, more preferably not more than 8%.

[0020] And, in the present invention, in order to bring the above-mentioned content of copolymerizable components, the intrinsic viscosity ( $[\eta]$ ), color coordinate value b, the cyclic trimer content (CT), the acetaldehyde content (AA<sub>1</sub>), as well as the absorbance of the molded product after the injection molding at 280°C, the temperature-rising crystallization temperature (T<sub>c</sub>), the acetaldehyde content (AA<sub>2</sub>), and the haze, etc. within the above ranges, it is essential that the polycondensation of the polyester resin is carried out in the presence of (1) a compound of at least one member selected from the group consisting of titanium group elements in Group 4A of the periodic table. Accordingly, the polyester resin of the present invention contains (1) a compound of at least one member selected from the group consisting of titanium group elements in Group 4A of the periodic table.

[0021] Here, (1) the compound of a titanium group element of Group 4A of the periodic table, i.e. titanium, zirconium or hafnium, may, for example, be an oxide, a hydroxide, an alkoxide, an acetate, a carbonate, a oxalate and a halide of such an element. Among compounds of such elements, a titanium compound is preferred. Specifically, the titanium compound may, for example, be a titanium alkoxide such as tetra-n-propyl titanate, tetra-i-propyl titanate, tetra-n-butyl titanate, tetra-n-butyl titanate tetramer, tetra-t-butyl titanate, tetracyclohexyl titanate, tetraphenyl titanate or tetrabenzyl titanate, a titanium oxide obtainable by the hydrolysis of a titanium alkoxide, a titanium/silicon or zirconium double oxide obtainable by the hydrolysis of a mixture of a titanium alkoxide with a silicon alkoxide or a zirconium alkoxide, titanium acetate, titanium oxalate, titanium potassium oxalate, titanium sodium oxalate, potassium titanate, sodium titanate, a titanate acid/aluminum hydroxide mixture, titanium chloride, a titanium chloride/aluminum chloride mixture, titanium bromide, titanium fluoride, potassium hexafluorotitanate, cobalt hexafluorotitanate, manganese hexafluorotitanate, ammonium hexafluorotitanate, or titanium acetylacetonate. Among them, a titanium alkoxide such as tetra-n-propyl titanate, tetra-i-propyl titanate or tetra-n-butyl titanate, titanium oxalate or titanium potassium oxalate, is preferred, and tetra-n-butyl titanate is particularly preferred.

[0022] Further, with respect to the polycondensation, from the viewpoint of the polycondensability, reduction of by-products such as acetaldehyde, a cyclic trimer, etc. in the obtainable resin and the color tone, as well as the absorbance of the molded product, the temperature-rising crystallization temperature, etc., one polycondensed in the coexistence of (2) a compound of at least one element selected from the group consisting of metal elements of Group 1A of the periodic table, elements of Group 2A of the periodic table, manganese, iron and cobalt, and (3) a phosphorus compound, is preferred. Accordingly, the polyester resin of the present invention preferably contains (2) the compound of at least one element selected from the group consisting of metal elements of Group 1A of the periodic table, elements of Group 2A of the periodic table, manganese, iron and cobalt, and (3) the phosphorus compound.

[0023] Here, (2) the compound of at least one element selected from the group consisting of metal elements of Group 1A of the periodic table, elements of Group 2A of the periodic table, manganese, iron and cobalt, may, for example, be an oxide, a hydroxide, an alkoxide, an acetate, a carbonate, an oxalate, a halide, etc. of lithium, sodium, potassium, magnesium, calcium, manganese, iron, cobalt, etc. Specifically, it may, for example, be lithium acetate, sodium acetate, potassium acetate, magnesium oxide, magnesium hydroxide, magnesium alkoxide, magnesium acetate, magnesium carbonate, calcium oxide, calcium hydroxide, calcium acetate, calcium carbonate, manganese oxide, manganese hydroxide, manganese acetate, ferric acetate, cobalt formate, cobalt acetate, cobalt oxalate, cobalt carbonate, cobalt bromide or cobalt acetylacetonate. Among them, a magnesium compound or a manganese compound is preferred. Particularly preferred is a magnesium compound, and magnesium acetate is especially preferred.

[0024] Further, (3) the phosphorus compound may, specifically, be a pentavalent phosphorus compound, such as orthophosphoric acid, polyphosphoric acid or a phosphoric acid ester such as trimethyl phosphate, triethyl phosphate, tri-n-butyl phosphate, trioctyl phosphate, triphenyl phosphate, tricresyl phosphate, tris(triethylene glycol) phosphate, methyl acid phosphate, ethyl acid phosphate, isopropyl acid phosphate, butyl acid phosphate, monobutyl phosphate, dibutyl phosphate, dioctyl phosphate or triethylene glycol acid phosphate, phosphorous acid, hypophosphorous acid, a phosphorous acid ester such as trimethyl phosphite, diethyl phosphite, triethyl phosphite, trisdodecyl phosphite, trisnonyldecyl phosphite, ethyl diethyl phosphonoacetate or triphenyl phosphite, or a trivalent phosphorus compound such as a metal salt of lithium, sodium, potassium, etc. Among them, a phosphoric acid ester as a pentavalent phosphorus compound is preferred.

phorus compound is preferred. Particularly preferred is trimethyl phosphate or ethyl acid phosphate.

[0025] In the present invention, the respective amounts of (1) the above compound of at least one member selected from the group consisting of titanium group elements in Group 4A of the periodic table, (2) the above compound of at least one element selected from the group consisting of metal elements of Group 1A of the periodic table, elements of Group 2A of the periodic table, manganese, iron and cobalt, and (3) the above phosphorus compound, used at the time of polycondensation, and the respective contents in the resulting polyester resin, are preferably from 0.002 to 1 mol, more preferably from 0.002 to 0.5 mol, as the total amount (T) of atoms of the compound (1), preferably from 0.04 to 5 mol, more preferably from 0.04 to 3 mol, as the total amount (M) of atoms of the compound (2), and preferably from 0.02 to 4 mol, more preferably from 0.02 to 2 mol, as the total amount (P) of atoms of the compound (3), per 1 ton of the polyester resin.

[0026] When the total amount (T) of atoms of the compound (1), the total amount (M) of atoms of the compound (2) and the total amount (P) of atoms of the compound (3) are within the above ranges, the ultraviolet shielding properties tend to be excellent. Further, particularly, in order to reduce the acetaldehyde content in the molded product and to improve the polycondensability, the total amount (T) of atoms of the compound (1) is more preferably from 0.02 to 0.2 mol, particularly preferably from 0.04 to 0.15 mol, the total amount (M) of atoms of the compound (2) is more preferably from 0.04 to 0.6 mol, particularly preferably from 0.05 to 0.4 mol, most preferably from 0.1 to 0.3 mol, and the total amount (P) of atoms of the compound (3) is more preferably from 0.02 to 0.4 mol, particularly preferably from 0.1 to 0.3 mol, per 1 ton of the polyester resin.

[0027] Further, once the amounts of the respective compounds i.e. (1) the compound of at least one member selected from the group consisting of titanium group elements in Group 4A of the periodic table, (2) the compound of at least one element selected from the group consisting of metal elements of Group 1A of the periodic table, elements of Group 2A of the periodic table, manganese, iron and cobalt, and (3) the phosphorus compound, satisfy the molar amounts of the above ranges as the total amount (T) of atoms of the compound (1), as the total amount (M) of atoms of the compound (2), and as the total amount (P) of atoms of the compound (3), it is preferred that the molar ratio  $[P/T]$  of the total amount (P) of atoms of the compound (3) to the total amount (T) of atoms of the compound (1) is from 0.1 to 10, more preferably from 1 to 7, particularly preferably from 2 to 5, and the molar ratio  $[M/T]$  of the total amount (M) of atoms of the compound (2) to the total amount (T) of atoms of the compound (1) is from 0.1 to 10, more preferably from 0.5 to 7, particularly preferably from 3 to 5. Further, for a polyester resin particularly excellent in the ultraviolet shielding property, it is preferred that the molar ratio  $[P/M]$  of the total amount (P) of atoms of the compound (3) to the total amount (M) of atoms of the compound (2), is more than 0 to 10, more preferably from 1 to 5, particularly preferably from 2 to 4, and the molar ratio  $[P/(T+M)]$  of the total amount (P) of atoms of the compound (3) to the sum of the total amount (T) of atoms of the compound (1) and the total amount (M) of atoms of the compound (2), is more than 0 to 10, more preferably from 0.5 to 5, particularly preferably from 1 to 3.

[0028] If the molar ratio  $[P/T]$  is less than the above range, the obtainable resin tends to be yellowish, and thus the color tone tends to deteriorate. On the other hand, if it exceeds the above range, the melt polycondensability and the solid phase polycondensability, which will be described hereinafter, tend to deteriorate simultaneously. Further, if the above molar ratio  $[M/T]$  is less than the above range, the melt polycondensability and the solid phase polycondensability, which will be described hereinafter, will deteriorate simultaneously, and it tends to be difficult to reduce the acetaldehyde content in the molded product of the resulting resin. On the other hand, if it exceeds the above range, the solid phase polycondensability which will be described hereinafter, tends to deteriorate.

[0029] Further, in the present invention, during the polycondensation, metal compounds other than the above-mentioned respective compounds, may be present within a range not to impair the effects of the present invention, and accordingly, such metal compounds may be contained in the polyester resin of the present invention. In such a case, the metal compounds may, for example, be compounds such as oxides, hydroxides, alkoxides, carbonates, phosphates, carboxylates or halides of aluminum, chromium, nickel, copper, zinc, germanium, molybdenum, silver, tin, lanthanum, cerium, tungsten, gold, etc. The above-mentioned respective compounds and other compounds are preferably ones soluble in water or an alcohol such as ethylene glycol.

[0030] The polyester resin of the present invention is produced by polycondensing a dicarboxylic acid component containing the above terephthalic acid or its ester-forming derivative as the main component and a diol component containing ethylene glycol as the main component in the presence of (1) the compound of at least one element selected from the group consisting of titanium group elements of Group 4A of the periodic table, preferably in the coexistence of (2) the compound of at least one element selected from the group consisting of metal elements of Group 1A of the periodic table, elements of Group 2A of the periodic table, manganese, iron and cobalt, and (3) the phosphorus compound, via an esterification reaction or an ester exchange reaction, but basically in accordance with a common process for producing a polyester resin. Namely, it is produced by introducing into a slurry preparation tank the above dicarboxylic acid component containing the above terephthalic acid or its ester-forming derivative as the main component and the diol component containing ethylene glycol as the main component together with optional copolymerizable components, etc., followed by mixing with stirring to obtain a raw material slurry, subjecting it to an esterification reaction for

from about 1 to 10 hours in an esterification reactor under atmospheric pressure or elevated pressure under heating with stirring or to an ester exchange reaction in the presence of an ester exchange catalyst, then transferring the obtained polyester low molecular weight product as the esterification reaction product or the ester exchange reaction product to a polycondensation tank, and melt polycondensing it in the presence of the above-mentioned compounds under atmospheric pressure or gradually reduced pressure under heating with stirring for about 1 to 20 hours. These operations may be carried out by a continuous system or by a batch system.

**[0031]** At that time, preparation of the raw material slurry comprising the dicarboxylic acid component containing terephthalic acid or its ester-forming derivative as the main component and the diol component containing ethylene glycol as the main component, is carried out preferably by adjusting the molar ratio of the total diol component to the total dicarboxylic acid component to be within a range of from 1.0 to 2.5, more preferably within a range of from 1.03 to 1.7.

**[0032]** Further, the esterification reaction is carried out by means of a single esterification reactor or a multi-stage reaction apparatus having a plurality of esterification reactors connected in series, under reflux of ethylene glycol, while removing water formed by the reaction and excess ethylene glycol out of the system. At that time, the esterification ratio (the proportion of the esterified by a reaction with the diol component among the total carboxyl groups of the raw material dicarboxylic acid component) of the polyester low molecular weight product as the esterification reaction product or the ester exchange reaction product, is preferably at least 95%. Further, the number average molecular weight of the low molecular weight product is preferably from 500 to 5,000. Further, in the case of the ester exchange reaction, it is necessary to employ an ester exchange catalyst, whereby the transparency of the resulting resin usually tends to be poor. Accordingly, in the present invention, the product is preferably one produced via the esterification reaction.

**[0033]** With respect to the reaction conditions in the esterification reaction, in the case of a single esterification reactor, the temperature is usually at a level of from 240 to 280°C, the relative pressure to the atmosphere is usually at a level of from 0 to 400 kPa (from 0 to 4 kg/cm<sup>2</sup>G), and the reaction time is from about 1 to 10 hours with stirring. In the case of a plurality of esterification reactors, the reaction temperature in the esterification reactor for the first stage is usually from 240 to 270°C, preferably from 245 to 265°C, and the relative pressure to the atmospheric pressure is usually from 5 to 300 kPa (from 0.05 to 3 kg/cm<sup>2</sup>G), preferably from 10 to 200 kPa (from 0.1 to 2 kg/cm<sup>2</sup>G), and the reaction temperature in the final stage is usually from 250 to 280°C, preferably from 255 to 275°C, and the relative pressure to the atmospheric pressure is usually from 0 to 150 kPa (from 0 to 1.5 kg/cm<sup>2</sup>G), preferably from 0 to 130 kPa (from 0 to 1.3 kg/cm<sup>2</sup>G). Further, the esterification ratio in each stage is preferably adjusted so that its increase will be equal.

**[0034]** Further, in the esterification reaction, it is possible to suppress production of diethylene glycol as a by-product from ethylene glycol, by adding a small amount of e.g. a tertiary amine such as triethylamine, tri-n-butylamine or benzyl dimethylamine, a quaternary ammonium hydroxide such as tetraethylammonium hydroxide, tetra-n-butylammonium hydroxide or trimethylbenzylammonium hydroxide, or a basic compound such as lithium carbonate, sodium carbonate, potassium carbonate or sodium acetate.

**[0035]** Further, the melt polycondensation is carried out under reduced pressure, while distilling off formed ethylene glycol out of the system, by means of a single melt polymerization tank, or a multi-stage reaction apparatus having a plurality of melt polycondensation tanks connected in series, for example, an apparatus comprising a perfect mixing type reactor equipped with stirring vanes for the first stage and horizontal plug flow type reactors equipped with stirring vanes for the second and third stages.

**[0036]** With respect to the reaction conditions in the melt polycondensation, in the case of a single polycondensation tank, the temperature is usually from about 250 to 290°C, the pressure is gradually reduced from the atmospheric pressure, so that finally, the absolute pressure will be usually at a level of from 1.3 to 0.013 kPa (from 10 to 0.1 Torr), and the reaction time is from about 1 to 20 hours with stirring. Whereas, in the case of a plurality of polycondensation tanks, the reaction temperature in the polycondensation tank for the first stage is usually from 250 to 290°C, preferably from 260 to 280°C and the absolute pressure is usually from 65 to 1.3 kPa (from 500 to 10 Torr), preferably from 26 to 2 kPa (from 200 to 15 Torr), and the reaction temperature in the final stage is usually from 265 to 300°C, preferably from 270 to 295°C, and the absolute pressure is usually from 1.3 to 0.013 kPa (from 10 to 0.1 Torr), preferably from 0.65 to 0.065 kPa (from 5 to 0.5 Torr). The reaction conditions for an intermediate stage are selected to be intermediate conditions thereof, and for example, in a three stage reaction apparatus, the reaction temperature in the second stage is usually from 265 to 295°C, preferably from 270 to 285°C, and the absolute pressure is usually from 6.5 to 0.13 kPa (from 50 to 1 Torr), preferably from 4 to 0.26 kPa (from 30 to 2 Torr).

**[0037]** Further, at the time of polycondensation, timing for addition of (1) the compound of at least one element selected from the group consisting of titanium group elements of Group 4A of the periodic table, (2) the compound of at least one element selected from the group consisting of metal elements of Group 1A of the periodic table, elements of Group 2A of the periodic table, manganese, iron and cobalt, and (3) the phosphorus compound, to the reaction system, may be at any one of an optional stage of a step of preparing a slurry of the starting material terephthalic acid or its ester-forming derivative, ethylene glycol, and optionally employed other dicarboxylic acid components, or a step of the esterification reaction or the ester exchange reaction, or in the initial stage of the melt polycondensation step.

However, the compounds (1) and (2) are added preferably in the step of the esterification reaction or the ester exchange reaction, or in the stage of transportation to the melt polycondensation step, and it is also preferred that they are added at a stage where the esterification ratio of the esterification reaction product or the ester exchange reaction product reaches at least 90%. Further, it is preferred that the compound (1) is added later than the compound (2). Further, it is preferred that the compound (3) is added at a stage where the esterification ratio of the esterification reaction product or the ester exchange reaction product is less than 90%.

**[0038]** With respect to the specific steps for addition of the respective compounds, it is preferred, for example, that the compound (1) is added to the esterification reaction tank for the final stage in the multi-stage reaction apparatus or to the esterification reaction product or the ester exchange reaction product in the stage for transportation to the melt polycondensation step, and the compound (2) is added to the esterification reaction tank for the final stage in the multi-stage reaction apparatus. Further, the compound (3) is preferably added to the slurry preparation tank or the esterification reaction tank for the first stage, particularly preferably to the slurry preparation tank. Namely, in the present invention, it is preferred to set the order of addition of the respective compounds (1), (2) and (3) to the reaction system to be (3) then (2) and then (3).

**[0039]** By setting the timing of addition and the order of addition of the respective compounds (1), (2) and (3) to the reaction system as mentioned above, the thermal stability of the resin can be improved, and production of diethylene glycol as a by-product in the reaction system which causes production of acetaldehyde, etc. as by-products during the melt molding, can be suppressed, and further, it is possible to effectively obtain the effects for improving the melt polycondensability and the solid phase polycondensability.

**[0040]** Further, addition of the respective compounds (1), (2) and (3) to the reaction system at the time of the polycondensation, is preferably carried out in the form of a solution in e.g. water or an alcohol such as ethylene glycol. In an ethylene glycol solution in a case where a titanium compound is used as the compound (1), it is preferred to adjust the concentration of titanium atoms to be from 0.01 to 0.3 wt% and the water concentration to be from 0.1 to 1 wt%, from the viewpoint of the dispersibility of the titanium compound in the reaction system and the improvement of the melt polycondensability and the solid phase polycondensability thereby obtainable.

**[0041]** Further, the reaction time for the melt polycondensation is usually preferably at most 3.5 hours. If the reaction time exceeds it, it tends to be difficult to reduce the aldehyde content in the resulting resin and the amount of acetaldehyde by-product during the melt molding.

**[0042]** The polyester resin obtainable by the above melt polycondensation is such that the intrinsic viscosity ( $[\eta_1]$ ) is preferably from 0.35 to 0.75 dL/g, more preferably from 0.50 to 0.60 dL/g, as a value measured at 30°C in a solution in a mixed solvent of phenol/tetrachloroethane (weight ratio: 1/1). If the intrinsic viscosity ( $[\eta_1]$ ) is less than the above range, the withdrawing property from the polycondensation tank, which will be described hereinafter, tends to be poor. On the other hand, if it exceeds the above range, it tends to be difficult to reduce the acetaldehyde content in the resulting resin. Further, the melt polycondensation velocity ( $V_1$ ) as a value obtained by dividing the above-mentioned intrinsic viscosity ( $[\eta_1]$ ) of the resulting polyester resin by the above-mentioned reaction time, is preferably at least 0.15 dL/g/hr.

**[0043]** Further, the resin obtained by the melt polycondensation is usually withdrawn in the form of a strand from a discharge outlet provided at the bottom of the polycondensation tank and, while being cooled by water or after being cooled by water, cut by a cutter into particles such as pellets or chips. Further, such particles after the melt polycondensation, are usually heated at a temperature of from about 60 to 180°C in an atmosphere of an inert gas such as nitrogen, carbon dioxide or argon, or in a steam atmosphere, or in a steam-containing inert gas atmosphere, to crystallize the surface of the resin particles and then subjected to solid phase polycondensation by heat treatment at a low temperature of from immediately below the adhesive temperature of the resin to 80°C in an inert gas atmosphere or/and under a reduced pressure of from 1.3 to 0.013 kPa (from 10 to 0.1 Torr), usually for a period of at most 50 hours, while letting the particles flow not to fuse one another. By this solid phase polycondensation, it is possible to further increase the polymerization degree and to reduce by-products such as acetaldehyde, a cyclic trimer, etc.

**[0044]** The polyester resin obtainable by the above solid phase polycondensation is such that the intrinsic viscosity ( $[\eta_2]$ ) is preferably from 0.70 to 0.90 dL/g, more preferably from 0.70 to 0.80 dL/g, as a value measured at 30°C in a solution in a mixed solvent of phenol/tetrachloroethane (weight ratio: 1/1). Further, the solid phase polycondensation velocity ( $V_2$ ) as a value obtained by dividing the difference ( $[\eta_2]-[\eta_1]$ ) between the above intrinsic viscosity ( $[\eta_2]$ ) of the obtainable solid phase polycondensation resin and the intrinsic viscosity ( $[\eta_1]$ ) of the above-mentioned melt polycondensation resin, by the above-mentioned reaction time, is preferably from 0.008 to 0.015 dL/g/hr. Further, the ratio ( $V_2/V_1$ ) of this solid phase polycondensation velocity to the above-mentioned melt polycondensation velocity is preferably within a range of from 0.04 to 0.07, more preferably within a range of from 0.05 to 0.07.

**[0045]** Further, for the purpose of improving the thermal stability, reduction of by-products such as acetaldehyde, a cyclic trimer, etc. during the molding, etc., the resin obtained by the above melt polycondensation or the solid phase polycondensation may usually be subjected to water treatment of dipping it in warm water of at least 40°C for at least 10 minutes, or steam treatment of contacting it with steam or a steam-containing gas of at least 60°C for at least 30

minutes, or treatment with an organic solvent, an acidic aqueous solution of e.g. various mineral acids, organic acids or phosphoric acids, or treatment by an alkaline aqueous solution or an organic solvent solution, of a Group 1A metal, a Group 2A metal or an amine.

[0046] Further, the polyester resin of the present invention may contain a crystalline thermoplastic resin different from the polyester resin in a content of from 0.0001 to 1,000 ppm, preferably from 0.0005 to 100 ppm, more preferably from 0.001 to 10 ppm, as the case requires, to adjust the temperature-rising crystallization temperature ( $T_c$ ) of the resin in the above-mentioned molded product after injection molding to the above-mentioned range. As such a crystalline thermoplastic resin, a polyolefin resin or a polyamide resin may be mentioned as a typical example.

[0047] The polyolefin resin may, for example, be a homopolymer of an  $\alpha$ -olefin having from about 2 to 8 carbon atoms, such as ethylene, propylene or butene-1, or a copolymer of such an  $\alpha$ -olefin with another  $\alpha$ -olefin having from 2 to 20 carbon atoms such as ethylene, propylene, 1-butene, 3-methyl-1-butene, 1-pentene, 4-methyl-1-pentene, 1-hexene, 1-octene or 1-decene, or with a vinyl compound such as vinyl acetate, acrylic acid, methacrylic acid, an acrylate, a methacrylate, vinyl chloride or styrene. Specifically, it may, for example, be an ethylene resin such as an ethylene homopolymer such as a low, intermediate or high density polyethylene, an ethylene/propylene copolymer, an ethylene/1-butene copolymer, an ethylene/4-methyl-1-pentene copolymer, an ethylene/1-hexene copolymer, an ethylene/1-octene copolymer, an ethylene/vinyl acetate copolymer, an ethylene/acrylic acid copolymer, an ethylene/methacrylic acid copolymer or an ethylene/ethyl acrylate copolymer, a propylene resin such as a propylene homopolymer, a propylene/ethylene copolymer or a propylene/ethylene/1-butene copolymer, and a 1-butene resin such as a 1-butene homopolymer, a 1-butene/ethylene copolymer or a 1-butene/propylene copolymer.

[0048] Further, the polyamide resin may, for example, be a polymer of a lactam such as butyrolactam,  $\delta$ -valerolactam,  $\epsilon$ -caprolactam, enantholactam or  $\omega$ -lauryllactam, a polymer of an amino acid such as 6-amino caproic acid, 7-amino heptanoic acid, 8-amino octanoic acid, 9-amino nonanoic acid, 11-amino undecanoic acid or 12-amino dodecanoic acid, a polycondensate of a diamine, such as an aliphatic diamine such as 1,4-butane diamine, 1,5-pentane diamine, 1,5-hexane diamine, 1,6-hexane diamine, 1,9-nonane diamine, 1,11-undeca diamine, 1,12-dodecane diamine or  $\alpha$ ,  $\omega$ -diaminopolypropylene glycol, an alicyclic diamine such as 1,3- or 1,4-bis(aminomethyl)cyclohexane or bis(p-aminocyclohexylmethane), or an aromatic diamine such as m- or p-xylylene diamine, with a dicarboxylic acid, such as an aliphatic dicarboxylic acid such as glutaric acid, adipic acid, suberic acid, sebacic acid or dodecanoic diacid, an alicyclic dicarboxylic acid such as cyclohexane dicarboxylic acid, or an aromatic dicarboxylic acid such as terephthalic acid or isophthalic acid, or a copolymer thereof. Specifically, for example, nylon 4, nylon 6, nylon 7, nylon 8, nylon 9, nylon 11, nylon 12, nylon 66, nylon 69, nylon 610, nylon 611, nylon 612, nylon 6T, nylon 6I, nylon MXD6, nylon 6/66, nylon 6/610, nylon 6/12, nylon 6/6T or nylon 6I/6T may be mentioned.

[0049] In the present invention, the above crystalline thermoplastic resin may be incorporated to the polyester resin by a common method such as a method of directly adding and melt mixing or a method of adding and melt mixing as a master batch the above crystalline thermoplastic resin to the above polyester resin so that its content becomes within the above-mentioned range. Otherwise, a method may be employed wherein the above crystalline thermoplastic resin is directly added as a powder at a production stage of the above polyester resin, for example, at any stage of e.g. during the melt polycondensation (the starting materials, slurry, catalyst, etc.), immediately after the melt polycondensation, immediately after the preliminary crystallization, during the solid phase polycondensation or immediately after the solid phase polycondensation, or during a period after the production stage until the molding stage, or a liquid such as water having the powder dispersed therein, is contacted with the polyester resin chips, a gas such as air having the powder included, is contacted with the polyester resin chips, or the polyester resin chips are contacted to a component made of the crystalline thermoplastic resin under a flowing condition, followed by melt kneading. Among the latter methods, a method is preferred in which the crystalline thermoplastic resin is incorporated to air for pneumatic transportation at the time of pneumatic transportation to a preliminary crystallization machine or at the time of pneumatic transportation to a solid polycondensation tank, of chips of the polyester resin after the melt polycondensation, or at the time of pneumatic transportation to a storage tank or at the time of pneumatic transportation to a molding machine, of chips after the solid phase polycondensation.

[0050] Further, in the present invention, the polyester resin may contain, for example, an ultraviolet absorber of e.g. a benzophenone type such as 2,4-dihydroxybenzophenone, 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone, 2-hydroxy-4-octoxybenzophenone, 2-hydroxy-4-dodecyloxybenzophenone, 2,2'-dihydroxy-4-methoxybenzophenone or 2,2'-dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenone, a benzotriazole type such as 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazole, 2-(2'-hydroxy-3'-butylphenyl)benzotriazole, 2-(2'-hydroxy-5'-t-octylphenyl)benzotriazole, 2-(2'-hydroxy-3',5'-di-t-butylphenyl)benzotriazole, 2-(2'-hydroxy-3',5'-di-t-amylphenyl)benzotriazole, 2-(2'-hydroxy-3'-t-butyl-5'-methylphenyl)-5-chlorobenzotriazole or 2-(2'-hydroxy-3',5'-di-t-butylphenyl)-5-chlorobenzotriazole, a salicylate type such as phenyl salicylate, p-t-butylphenyl salicylate or p-octylphenyl salicylate, or a cyanoacrylate type such as 2-ethylhexyl-2-cyano-3,3'-diphenylacrylate, and an antioxidant, a photostabilizer, an antistatic agent, a lubricant, a blocking preventive agent, an antifogging agent, a nucleating agent, a plasticizer, a colorant, a filler, etc.

[0051] The polyester resin of the present invention may, for example, be molded into a preform by injection molding,



followed by stretch blow molding, or molded into a parison by extrusion, followed by blow molding, to obtain a bottle or the like, or it may be formed into a sheet by extrusion, followed by heat forming to obtain a tray, a container or the like, or said sheet may be biaxially stretched to obtain a film or the like, which will be particularly useful in the field of packaging beverage products. Among them, it is particularly suitable for molding the preform obtained by injection molding into a bottle by a biaxially stretching blow molding method, and it is suitable, for example, for a container for e.g. a carbonated beverage, an alcoholic beverage, or a liquid seasoning such as soy sauce, a regular sauce, Japanese sweet rice wine for cooking or dressing, or after heat setting, for a container which is required to have an aroma-retention property and an ultraviolet shielding property and which is required to be free from an influence over the taste, fragrance, etc., of a beverage such as a fruit juice beverage, a vitamin beverage, a flavor tea or mineral water.

[0052] Now, the present invention will be described in further detail with reference to Examples. However, the present invention is by no means restricted by the following Examples.

#### EXAMPLE 1

[0053] Slurries of 43 kg (260 mol) of terephthalic acid and 19 kg (312 mol) of ethylene glycol were continuously supplied over a period of 4 hours to an esterification reaction tank having about 60 kg of bis(hydroxyethyl) terephthalate previously charged and maintained at a temperature of 250°C and a pressure of  $1.2 \times 10^5$  Pa, and even after completion of the supply, the esterification reaction was further carried out for one hour. About one half of this esterification reaction product was transferred to a polycondensation tank.

[0054] Then, to the polycondensation tank to which the esterification reaction product was transferred, from its pipe, ethyl acid phosphate, magnesium acetate and tetra-n-butoxy titanium were sequentially added in their ethylene glycol solutions, respectively, with intervals of 5 minutes, so that 0.387 mol of phosphorus atoms (P), 0.062 mol of magnesium atoms (Mg) and 0.063 mol of titanium atoms (Ti) would remain per 1 ton of the resulting polyester resin. Then, the interior of the system was heated from 250°C to 280°C over a period of 2 hours and 30 minutes, and at the same time, the pressure was reduced from normal pressure to  $4 \times 10^2$  Pa over a period of one hour, and while maintaining the same pressure, melt polycondensation was carried out for a period of time until the intrinsic viscosity of the obtained resin became 0.55 dℓ/g. The polymer was withdrawn in the form of a strand from the discharge outlet provided at the bottom of the polycondensation tank, cooled with water and then cut into chips to obtain about 50 kg of a polyethylene terephthalate resin.

[0055] Then, the obtained polyester resin chips were continuously supplied into an agitation crystallizer maintained at about 160°C so that the retention time would be about 5 minutes, for crystallization, then dried at 160°C for 2 hours in a nitrogen stream of 40 ℓ/min in an inert oven ("IPHH-201 model", manufactured by ESPEC), and heated at 210°C for a period of time until the intrinsic viscosity became 0.74 dℓ/g, for solid phase polycondensation.

[0056] With respect to the obtained polyester resin chips, the contents of copolymerizable components, the contents of metal atoms of the respective metal compounds, the intrinsic viscosity ( $[\eta]$ ), the color coordinate value b as the color tone and the cyclic trimer content (CT) were measured by the following methods, and the results are shown in Table 1.

#### Content of copolymerizable component

[0057] With respect to a solution having a resin sample dissolved at a concentration of 3 wt% in a mixed solvent of deuterated chloroform/hexafluoroisopropanol (weight ratio: 7/3),  $^1\text{H-NMR}$  was measured by a nuclear magnetic resonance apparatus ("JNM-EX270 model", manufactured by Nippon Denshi K.K.), and the respective peaks were identified, whereupon from the integral value of a peak, the content of the copolymerizable component was calculated.

#### Contents of metal atoms

[0058] 2.5g of a resin sample was ashed and completely decomposed by hydrogen peroxide in the presence of sulfuric acid in accordance with a usual method and then adjusted by distilled water to a constant volume of 50 mL, and with respect to this sample, quantitative analysis was carried out by means of a plasma emission spectrometer (ICP-AES "JY46P model", manufactured by JOBIN YVON COMPANY), whereupon the molar amount per 1 ton of the polyester resin was calculated.

#### Intrinsic viscosity ( $[\eta]$ )

[0059] 0.25g of a freeze-pulverized resin sample was dissolved at a concentration (c) of 1.0 g/dℓ in a mixed solvent of phenol/tetrachloroethane (weight ratio: 1/1), at 110°C for 30 minutes in the case of a melt polycondensate resin, or at 120°C for 30 minutes in the case of a solid phase polycondensate resin, whereupon by means of an Ubbelohde capillary viscometer, the relative viscosity ( $\eta_{\text{rel}}$ ) to the solvent was measured at 30°C. A ratio ( $\eta_{\text{sp/c}}$ ) of the specific



viscosity ( $\eta_{sp}$ ) obtained from this relative viscosity ( $\eta_{rel}$ )-1, to the concentration (c), was obtained. In a similar manner, the corresponding ratios ( $\eta_{sp}/c$ ) were obtained when the concentration (c) was changed to 0.5 g/dl, 0.2 g/dl and 0.1 g/dl, respectively. From these values, a ratio ( $\eta_{sp}/c$ ) when the concentration (c) was extrapolated to be 0, was obtained as the intrinsic viscosity [ $\eta$ ] (dl/g).

#### Color tone

[0060] A resin sample was filled into a cylindrical powder colorimetric cell having an inner diameter of 36 mm and a depth of 15 mm to be flush, and by means of a colorimetric color difference meter ("ND-300A", manufactured by NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES CO., LTD.), color coordinate b of the Hunter's color difference formula in the Lab color system as disclosed in Reference 1 of JIS Z8730, was obtained as a simple average value of values measured at four positions by rotating the cell every 90° by a reflection method.

#### Cyclic trimer content (CT)

[0061] 4.0 mg of a resin sample was accurately weighted and dissolved in 2 ml of a mixed solvent of chloroform/hexafluoroisopropanol (volume ratio: 3/2), and then further diluted by an addition of 20 ml of chloroform. Then, 10 ml of methanol was added thereto for reprecipitation, followed by filtration to obtain a filtrate, which was evaporated to dryness. Then, the residue was dissolved in 25 ml of dimethylformamide. The amount of a cyclic trimer (cyclotriethylene terephthalate) in this solution was quantitatively analyzed by liquid chromatography ("LC-10A", manufactured by Shimadzu Corporation).

[0062] Then, the obtained resin was dried at 160°C for at least 16 hours in a vacuum dryer ("DP-41 model", manufactured by YAMATO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.). Then, by an injection molding machine ("M-70AII-DM", manufactured by Meiki Co., Ltd.), a stepped molded plate having the shape as shown in Fig. 1 and having a size of 50 mm × 100 mm and thicknesses of six steps ranging from 6 mm to 3.5 mm in a transverse direction with each step being 0.5 mm, was injection-molded at a cylinder temperature of 280°C under a back pressure of  $5 \times 10^5$  Pa at an injection rate of 40 cc/sec under a dwell pressure of  $35 \times 10^5$  Pa at a mold temperature of 25°C and with a molding cycle of about 75 seconds. Further, in Fig. 1, G indicates a gate portion.

[0063] With respect to the molded plate thus obtained, the absorbance at a wavelength of 395 nm and 500 nm, and the temperature-rising crystallization temperature ( $T_c$ ) were measured by the following methods, and the results are shown in Table 1.

#### Absorbance

[0064] The portion having a thickness of 3.5 mm (portion A + B in Fig. 1) in the molded plate, was measured by means of a ultraviolet visible light spectrophotometer ("UV-2400", manufactured by Shimadzu Corporation) at a scanning speed adjusted to be a low speed mode (127 nm/min within a wavelength range of from 300 to 800 nm with a slit width of 5 nm at a sampling pitch of 0.5 nm by a transmission mode, whereby the differences from the absorbance at a wavelength of 800 nm, of the absorbances at wavelengths of 395 nm and 500 nm, were obtained.

#### Temperature-rising crystallization temperature ( $T_c$ )

[0065] The forward end portion (portion A in Fig. 1) having a thickness of 3.5 mm in the molded plate, was cut out and dried at 40°C for 3 days by a vacuum dryer, whereupon a sample cut out from the non-surface portion was used, and about 10 mg thereof was accurately weighed and sealed in by means of an aluminum oven pan and a pan cover (normal pressure type, "P/N SSC000E030" and "P/N SSC000E032", manufactured by Seiko Denshi K.K.). By means of a differential scanning calorimeter ("DSC220C", manufactured by Seiko K.K.), the sample was heated from 20°C to 285°C at a rate of 20°C/min in a nitrogen stream, and the crystallization peak temperature observed during the temperature rise, was measured.

[0066] Separately, the obtained polyester resin chips were dried at 130°C for 10 hours by a vacuum dryer. Then, by an injection molding machine ("FE-80S", manufactured by Nissei Plastic Industrial Co., Ltd.), a preform of a test tube shape having an outer diameter of 29.0 mm, a height of 165 mm, an average wall thickness of 3.7 mm and a weight of 60g, was injection-molded at a cylinder temperature of 280°C under a back pressure of  $5 \times 10^5$  Pa at an injection rate of 45 cc/sec under a dwell pressure of  $30 \times 10^5$  Pa at a mold temperature of 20°C with a molding cycle of about 40 seconds.

[0067] Such preforms were heated for 70 seconds in a near infrared ray irradiation furnace equipped with a quartz heater, then left at room temperature for 25 seconds and then introduced into a blow mold set at 160°C and subjected to blow molding under a blow pressure of about  $7 \times 10^5$  Pa for one second and then under a blow pressure of about

30 × 10<sup>5</sup> Pa for 40 seconds for heat setting, while stretching it in the height direction by a stretching rod, followed by cooling in air to obtain 500 bottles having an outer diameter of about 95 mm, a height of about 305 mm, an average wall thickness of the body portion of about 0.37 mm, a weight of about 60g and an internal capacity of about 1.5ℓ. With respect to the obtained 498th to 500th bottles, the aroma-retention property was measured and evaluated by the following method, and the results are shown in Table 1.

#### Aroma-retention property

[0068] In a bottle, a 100% orange juice was filled in a hot state, tightly sealed with a cap and stored at 10°C for one month, whereupon the cap was removed, and the aroma was subjected to a sensory test by comparing it with a case where the orange juice was stored under the same conditions in a glass bottle, whereby evaluation was made under the following standards.

- : there was no difference in aroma from the glass bottle, and the aroma-retention property was good.
- △: the aroma was weak as compared with the glass bottle, and the aroma-retention property was slightly poor.
- ×: the aroma was extremely weak as compared with the glass bottle, and the aroma-retention property was inferior.

[0069] Further, with respect to the obtained 491st to 500th bottles, the surface appearance of the body portion of each bottle was visually observed and evaluated under the following standards, to evaluate the mold contamination, and the results are shown in Table 1.

- ⊙: the surface was smooth, and no mold contamination was observed.
- : the surface smoothness was slightly inferior, and accordingly, the mold contamination was slightly observed but was not practically problematic.
- ×: the surface was roughened, deposition of foreign matters was observed, and the mold contamination was substantial.

#### EXAMPLES 2 to 6

[0070] The operation was carried out in the same manner as in Example 1 except that the amounts of ethyl acid phosphate, magnesium acetate and tetra-n-butoxy titanium at the time of the melt polycondensation were changed as shown in Table 1, and then results are shown in Table 1.

#### EXAMPLE 7

[0071] The operation was carried out in the same manner as in Example 2 except that the solid phase polycondensation polyester resin obtained in Example 2 was further subjected to water treatment by immersing it in hot water of 90°C for two hours, and the results are shown in Table 1.

#### EXAMPLE 8

[0072] The operation was carried out in the same manner as in Example 7 except that the polyester resin obtained in Example 7 was used, and a low density polyethylene was added at the time of the injection molding of the stepped molding plate and at the time of the injection molding of the preform, and the results are shown in Table 1.

#### COMPARATIVE EXAMPLE 1

[0073] The operation was carried out in the same manner as in Example 1 except that at the time of the melt polycondensation, ethyl acid phosphate, magnesium acetate and antimony trioxide were sequentially added in their ethylene glycol solutions, respectively, with intervals of 5 minutes, and the respective amounts were adjusted as shown in Table 1, and the results are shown in Table 1.

#### COMPARATIVE EXAMPLE 2

[0074] The operation was carried out in the same manner as in Example 1 except that at the time of the melt polycondensation, orthophosphoric acid and germanium dioxide were sequentially added in their ethylene glycol solutions, respectively, with intervals of 5 minutes, and the respective amounts were adjusted as shown in Table 1, and the results are shown in Table 1.

COMPARATIVE EXAMPLE 3

[0075] The operation was carried out in the same manner as in Comparative Example 2 except that the amount of germanium dioxide was changed, and the obtained solid phase polycondensation polyester resin was further subjected to water treatment by dipping it in hot water at 90°C for 4 hours, and the results are shown in Table 1.

COMPARATIVE EXAMPLE 4

[0076] The operation was carried out in the same manner as in Example 1 except that at the time of the melt polycondensation, tetra-n-butoxy titanium, magnesium acetate and ethyl acid phosphate were sequentially added in their ethylene glycol solutions, respectively, with intervals of 5 minutes, and the respective amounts were adjusted as shown in Table 1, and the results are shown in Table 1.

		Examples							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Copolymerizable components	Diethylene glycol (mol% based on diol)	1.8	1.7	1.8	1.6	1.6	1.7	1.7	1.7
	Titanium atoms (T) (mol/t)	0.063	0.063	0.063	0.063	0.063	0.125	0.063	0.063
	Magnesium atoms (M) (mol/t)	0.062	0.123	0.247	0.123	0.123	0.247	0.123	0.123
	Germanium atoms (Ge) (mol/t)								
	Antimony atoms (Sb) (mol/t)								
	Phosphorus atoms (P) (mol/t)	0.387	0.387	0.387	0.194	0.065	0.387	0.387	0.387
Resin chips	P/T (mol/mol)	6.14	6.14	6.14	3.08	1.03	3.10	6.14	6.14
	M/T (mol/mol)	0.98	1.95	3.92	1.95	1.95	1.98	1.95	1.95
	P/M (mol/mol)	6.24	3.15	1.57	1.58	0.53	1.57	3.15	3.15
	P/(T+M) (mol/mol)	3.10	2.08	1.25	1.04	0.35	1.04	2.08	2.08
	Intrinsic viscosity $[\eta]$ (dl/g)	0.74	0.75	0.75	0.73	0.74	0.74	0.75	0.75
Stepped molded plate	Color coordinate b	+2.6	+1.8	+2.4	+2.4	+3.4	+4.7	+1.8	+1.8
	Cyclic trimer content (Ct) (wt%)	0.29	0.32	0.33	0.29	0.27	0.22	0.32	0.32
	Absorbance 395 nm	0.16	0.11	0.15	0.14	0.19	0.26	0.11	0.11
	Temperature-rising crystallization temperature (Tc) (°C)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Bottle	Aroma-retention property	165	166	165	172	178	165	164	161
	Mold contamination property	○	○	○	○	○	○	○	○

Table 1 (continued)

		Comparative Example			
		1	2	3	4
Copolymerizable components	Diethylene glycol (mol% based on diol)	3.5	2.5	2.5	3.8
Contents of metal atoms	Titanium atoms (T) (mol/t)				1.086
	Magnesium atoms (Mg) (mol/t)	2.057			2.180
	Germanium atoms (Ge) <sub>i</sub> (mol/t)		0.551	0.716	
	Antimony atoms (Sb) (mol/t)	1.372			
	Phosphorus atoms (P) (mol/t)	2.906	0.969	0.969	0.549
	P/T (mol/mol)	-	-	-	0.5
	M/T (mol/mol)	-	-	-	2.00
	P/M (mol/mol)	1.41	-	-	0.25
	P/(T+M) (mol/mol)	-	-	-	0.17
Resin chips	Intrinsic viscosity [ $\eta$ ] (dl/g)	0.78	0.76	0.76	0.75
	Color coordinate b	+0.8	+0.9	+1.2	+14.3
	Cyclic trimer content (CT) (wt%)	0.40	0.42	0.32	0.34
Stepped molded plate	Absorbance 395 nm	0.04	0.06	0.05	0.42
	500 nm	0.01	0.01	0.01	0.06
	Temperature-rising crystallization temperature (T <sub>c</sub> ) (°C)	142	168	166	153
Bottle	Aroma-retention property	×	△	△	×
	Mold contamination property	○	○	◎	×

## EXAMPLE 9

[0077] Using a continuous polymerization apparatus comprising a slurry preparation tank, esterification reactors of two stages connected in series thereto and melt polycondensation tanks of three stages connected in series to the second stage esterification reactor, terephthalic acid and ethylene glycol were continuously supplied in a weight ratio of 865:485 to the slurry preparation tank, and a 0.3 wt% ethylene glycol solution of ethyl acid phosphate, was continuously added in such an amount that the content as phosphorus atoms (P) per 1 ton of the formed polyester resin would be 0.194 mol, followed by stirring and mixing to obtain a slurry. This slurry was transferred to the first stage esterification reactor set for an average retention time of 4 hours in a nitrogen atmosphere at 260°C under a relative pressure of 50 kPa (0.5 kg/cm<sup>2</sup>G) and then to the second stage esterification reactor set for an average retention time

of 1.5 hours in a nitrogen atmosphere at 260°C under a relative pressure of 5 kPa (0.05 kg/cm<sup>2</sup>G), to carry out the esterification reaction. At that time, the average esterification ratio as measured by the following method, was 85% in the first stage and 95% in the second stage.

#### 5 Average esterification ratio

**[0078]** With respect to a solution having a sample dissolved at a concentration of 3 wt% in a mixed solvent of deuterated chloroform/hexafluoroisopropanol (weight ratio: 7/3), <sup>1</sup>H-NMR was measured by a nuclear magnetic resonance apparatus ("JNM-EX270 model", manufactured by Nihon Denshi K.K.), and each peak was identified. The amount of  
10 terminal carboxyl groups (A mol/ton sample) was calculated from the integral value of the peak, and by the following formula, the esterification ratio (E%) was calculated as a proportion of the esterified among all carboxyl groups of terephthalic acid units.

$$15 \quad \text{Esterification ratio (E)} = [1 - A / \{(1,000,000 / 192.2) \times 2\}] \times 100$$

**[0079]** Further, at that time, via an upper pipe provided at the second stage, a 0.6 wt% ethylene glycol solution of magnesium acetate tetrahydrate was continuously added in such an amount that the content as magnesium atoms (Mg) per 1 ton of the formed polyester resin would be 0.247 mol.

**[0080]** Continuously, at the time of transporting the esterification reaction product obtained as described above to the melt polycondensation tank, tetrabutyl titanate in the form of an ethylene glycol solution having a concentration of titanium atoms of 0.15 wt% and a water concentration of 0.5 wt%, was continuously added to the esterification reaction  
25 product in the transportation pipe in such an amount that the content as titanium atoms (Ti) per 1 ton of the formed polyester resin would be 0.063 mol, and the esterification reaction product was continuously transferred to the first stage melt polycondensation tank set at 270°C under an absolute pressure of 2.6 kPa (20 Torr), then to the second stage melt polycondensation tank set at 278°C under an absolute pressure of 0.5 kPa (4 Torr) and then to the third stage melt polycondensation tank set at 280°C under an absolute pressure of 0.3 kPa (2 Torr), to carry out the melt  
30 polycondensation for a total of 3.17 hours by adjusting the retention times in the respective polycondensation tanks so that the intrinsic viscosity ( $[\eta_1]$ ) of the obtained polyester resin would be 0.56 dℓ/g, whereupon the product is withdrawn in the form of a strand from a discharge outlet provided at the bottom of the polycondensation tank, cooled with water and then cut by a cutter to obtain a polyester resin in the form of chips.

**[0081]** Then, the polyester resin chips obtained as described above were continuously supplied for crystallization to an agitation crystallization machine held at about 160°C in a nitrogen atmosphere so that the retention time would be  
35 about 60 minutes and then continuously supplied to a tower type solid polycondensation apparatus and heated at 205°C in a nitrogen atmosphere for 19 hours for solid phase polycondensation by adjusting the retention time so that the intrinsic viscosity ( $[\eta_2]$ ) of the obtained polyester resin would be 0.75 dℓ/g. The intrinsic viscosity ( $[\eta_1]$ ) of the above melt polycondensate resin and the intrinsic viscosity ( $[\eta_2]$ ) of the solid polycondensate resin, were measured by the  
40 above-mentioned method.

**[0082]** Further, the melt polycondensation rate ( $V_1$ ) as a value obtained by dividing the intrinsic viscosity ( $[\eta_1]$ ) of the above melt polycondensate resin by the melt polycondensation time, the solid phase polycondensation rate ( $V_2$ ) as a value obtained by dividing the difference ( $[\eta_2] - [\eta_1]$ ) between the above intrinsic viscosity ( $[\eta_2]$ ) of the above solid polycondensate resin and the intrinsic viscosity ( $[\eta_1]$ ) of the above melt polycondensate resin, by the solid phase polycondensation time, and the ratio ( $V_2/V_1$ ) of the solid phase polycondensation rate ( $V_2$ ) to the melt polycondensation rate ( $V_1$ ), were calculated, respectively, and the results are shown in Table 2.

**[0083]** Further, with respect to the obtained solid phase polycondensate resin chips, the contents of titanium atoms (Ti), magnesium atoms (Mg) and phosphorus atoms (P) of the titanium component, the magnesium component and the phosphorus component, respectively, per 1 ton of the resin, were measured by the above-mentioned methods, and the results are shown in Table 2.

**[0084]** Further, with respect to the obtained solid phase polycondensate resin chips, the copolymerized amount of diethylene glycol, the cyclic trimer content (CT) and the color coordinate value b as the color tone, were measured by the above-mentioned methods, and the acetaldehyde content ( $AA_1$ ) was measured by the following method. The results are shown in Table 2.

#### 55 Acetaldehyde content ( $AA_1$ )

**[0085]** 5.0g of a resin sample was accurately weighed and sealed in together with 10 ml of pure water in a micro

bomb having an internal capacity of 50 ml under sealing with nitrogen, whereupon heat extraction was carried out at 160°C for 2 hours. The amount of acetaldehyde in the extracted solution was quantitatively analyzed by gas chromatography ("GC-14A", manufactured by Shimadzu Corporation) using isobutyl alcohol as the internal standard.

5 [0086] Then, the obtained resin was dried at 160°C for 4 hours in a nitrogen stream of 40 l/min in an inert oven ("IPHH-201 model", manufactured by ESPEC COMPANY), and then, by an injection molding machine ("M-70All-DM", manufactured by Meiki Co., Ltd.), a stepped molded plate having a shape shown in Fig. 1, was injection-molded at a cylinder temperature of 280°C under a back pressure of  $5 \times 10^5$  Pa at an injection rate of 40 cc/sec under a dwell pressure of  $35 \times 10^5$  Pa at a mold temperature of 25°C with a molding cycle of about 75 seconds.

10 [0087] With respect to the molded plate, the absorbances at wavelengths of 395 nm and 500 nm were measured by the above-mentioned method, and further, the acetaldehyde content (AA<sub>2</sub>) and the haze, were measured by the following methods. The results are shown in Table 2.

#### Acetaldehyde content (AA<sub>2</sub>)

15 [0088] Using samples cut out in the form of chips of about 4 × 4 mm from the rear end portion having a thickness of 3.5 mm (portion B in Fig. 1) in the molded plate, the measurement was carried out by the same method as described above.

#### Haze

20 [0089] With respect to the portion having a thickness of 5.0 mm (portion C in Fig. 1) in the molded plate, the haze was measured by means of a haze meter ("NDH-300A", manufactured by NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES CO., LTD.).

25 [0090] Separately, the obtained polyester resin chips were dried at 130°C for 10 hours in a vacuum dryer. Then, by an injection molding machine ("FE-80S", manufactured by Nissei Plastic Industrial Co., Ltd.), a preform of a test tube shape having an outer diameter of 29.0 mm, a height of 165 mm, an average wall thickness of 3.7 mm and a weight of about 60g, was injection-molded at a cylinder temperature of 280°C under a back pressure of  $5 \times 10^5$  Pa at an injection rate of 45 cc/sec under a dwell pressure of  $30 \times 10^5$  Pa at a mold temperature of 20°C with a molding cycle of about 40 seconds.

30 [0091] The obtained preform was heated for 70 seconds in a near infrared ray irradiation furnace equipped with a quartz heater and then left to stand at room temperature for 25 seconds. Then, it was introduced into a blow mold set at 130°C and blow-molded under a blow pressure of  $7 \times 10^5$  Pa for one second and further under a blow pressure of  $30 \times 10^5$  Pa for 5 seconds, while stretching in the height direction by an stretching rod, heat-set and cooled in air to mold a bottle having an outer diameter of about 95 mm, a height of about 305 mm, an average wall thickness of the

35 body portion of about 0.35 mm, a weight of about 60g and an internal capacity of about 1.5l.  
[0092] With respect to the obtained bottle, the aroma-retention property and the mold contamination were measured and evaluated by the above-mentioned methods, and further, the acetaldehyde odor was evaluated by the following method. The results are shown in Table 2.

#### Acetaldehyde odor of the bottle

40 [0093] The bottle was heated in an oven at 50°C for one hour, whereupon the acetaldehyde odor was examined by a sensory test and evaluated by five stages ranging from 5 (acetaldehyde odor very little) to 1 (acetaldehyde odor assails ones nostrils).

45 EXAMPLES 10 to 23, and COMPARATIVE EXAMPLES 5 to 7

[0094] Polyester resin chips were prepared in the same manner as in Example 9 except that the copolymerizable component and its amount, the amounts and order for addition of the phosphorus compound, the magnesium compound and the titanium compound, the concentration of titanium atoms and the water concentration in the ethylene glycol solution of the titanium compound, and the melt polycondensation time and the solid phase polycondensation time, were changed as identified in Table 2, and evaluated in the same manner. The results are shown in Table 2. In Comparative Example 5, phosphorous acid instead of ethyl acid phosphate, cobalt acetate tetrahydrate instead of magnesium acetate tetrahydrate and titanium potassium oxalate instead of tetrabutyl titanate, were used and added in the order of titanium potassium oxalate, then cobalt acetate tetrahydrate and then phosphorous acid. In Comparative Example 7, orthophosphoric acid was used instead of ethyl acid phosphate, and the order of addition was tetrabutyl titanate, then magnesium acetate tetrahydrate and then orthophosphoric acid.

		Examples									
		9	10	11	12	13	14	15	16	17	
Copolymer- izable components	Diethylene glycol (mol% based on diol)	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	1.7	2.2	2.2	
	Isophthalic acid (mol% based on dicarboxylic acid)							1.8			
Ethylene glycol solution of the titanium compound	Concentration of titanium atoms (wt%)	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.40	0.15	
	Water concentration (wt%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.5	0.03	
Contents of metal atoms	Titanium atoms (T) (mol/t)	0.063	0.063	0.063	0.063	0.063	0.125	0.063	0.063	0.063	
	Magnesium atoms (M) (mol/t)	0.247	0.123	0.370	0.247	0.247	0.247	0.247	0.247	0.247	
	Cobalt atoms (M) (mol/t)	0.194	0.194	0.194	0.065	0.387	0.387	0.194	0.194	0.194	
	Phosphorus atoms (P) (mol/t)	3.1	3.1	3.1	1.0	6.2	3.1	3.1	3.1	3.1	
	P/T (mol/mol)	3.9	2.0	5.9	3.9	3.9	2.0	3.9	3.9	3.9	
Poly- condensation rate	M/T										
	Melt polycondensation time (hr)	3.17	3.33	3.00	3.00	3.33	3.00	3.17	3.25	3.25	
	Intrinsic viscosity [ $\eta_1$ ] (dl/g)	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	
	Polycondensation rate (dl/g/hr)	0.177	0.168	0.187	0.187	0.168	0.187	0.177	0.172	0.172	
	(V <sub>1</sub> )	19	20	22	18	28	18	18	20	20	
Resin chips	Solid phase polycondensation time (hr)	0.75	0.75	0.75	0.77	0.77	0.76	0.75	0.75	0.75	
	Intrinsic viscosity [ $\eta_2$ ] (dl/g)	0.010	0.010	0.009	0.012	0.008	0.011	0.011	0.010	0.010	
	Polycondensation rate (V <sub>2</sub> ) (dl/g/hr)	0.057	0.060	0.046	0.063	0.045	0.060	0.060	0.055	0.055	
	V <sub>2</sub> /V <sub>1</sub>	3	4	4	3	4	4	3	4	4	
	Acetaldehyde content (AA <sub>1</sub> ) (ppm)	0.28	0.28	0.32	0.24	0.24	0.19	0.27	0.28	0.28	
Stepped molded plate	Cyclic trimer content (CT) (wt%)	+2.2	+2.4	+2.2	+3.4	+2.4	+4.7	+2.2	+2.4	+2.4	
	Color coordinate b	0.16	0.14	0.16	0.20	0.15	0.26	0.16	0.16	0.16	
	Absorbance 395 nm	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	
	500 nm	16	18	15	20	14	20	14	16	16	
Bottle	Acetaldehyde content (AA <sub>2</sub> ) (ppm)	7	8	8	8	7	8	4	12	15	
	Haze	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	Aroma-retention property	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	Mold contamination property	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	Acetaldehyde odor	4	4	4	4	5	4	5	4	4	



Table 2 (continued)

		Examples								Comparative Examples		
		18	19	20	21	22	23	5	6	7		
Copolymer- izable components	Diethylene glycol (mol% based on diol)	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	3.1	2.8	3.8		
	Isophthalic acid (mol% based on dicarboxylic acid)											
Ethylene glycol solution of the titanium compound	Concentration of titanium atoms (wt%)	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15		
	Water concentration (wt%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.03	0.03	0.03		
Contents of metal atoms	Titanium atoms (T) (mol/t)	0.010	0.313	0.063	0.063	0.063	0.063	0.125	0.021	1.086		
	Magnesium atoms (Mg) (mol/t)	0.247	0.247		0.740	0.247	0.247		1.550	2.180		
	Cobalt atoms (M) (mol/t)							1.033				
	Phosphorus atoms (P) (mol/t)	0.387	0.387	0.194	0.194		0.775	0.494	1.070	0.549		
	P/T (mol/mol)	37.1	1.2	3.1	3.1	0	12.4	3.9	51.2	0.5		
Poly- condensation rate	M/T (mol/mol)	23.6	0.8	0	11.7	3.9	3.9	8.3	74.2	2.0		
	Melt polycondensation time (hr)	4.00	2.00	3.67	2.75	2.83	4.00	3.50	3.50	2.00		
	Intrinsic viscosity [ $\eta$ ] (dl/g)	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56		
	Polycondensation rate ( $V_1$ ) (dl/g/hr)	0.140	0.280	0.153	0.204	0.198	0.140	0.160	0.160	0.280		
	Solid phase polycondensation time (hr)	38	12	26	32	15	42	43	42	12		
	Intrinsic viscosity [ $\eta$ ] (dl/g)	0.76	0.76	0.75	0.75	0.77	0.77	0.75	0.75	0.75		
	Polycondensation rate ( $V_2$ ) (dl/g/hr)	0.005	0.017	0.007	0.006	0.014	0.005	0.004	0.005	0.015		
	$V_2/V_1$	0.038	0.050	0.048	0.029	0.071	0.036	0.028	0.029	0.057		
Resin chips	Acetaldehyde content ( $AA_1$ ) (ppm)	4	11	4	4	3	4	8	3	11		
	Cyclic trimer content (CT) (wt%)	0.55	0.17	0.28	0.56	0.21	0.45	0.88	0.49	0.34		
	Color coordinate b	+0.6	+11.3	+2.4	+2.4	+4.2	+2.4	-2.3	+2.2	+14.3		
Stepped molded plate	Absorbance 395 nm	0.09	0.31	0.20	0.21	0.27	0.10	0.06	0.06	0.42		
	Absorbance 500 nm	0.01	0.05	0.03	0.03	0.04	0.02	0.01	0.01	0.06		
Bottle	Acetaldehyde content ( $AA_2$ ) (ppm)	18	30	21	14	28	13	27	23	35		
	Haze (%)	7	12	9	8	12	7	8	8	70		
	Aroma-retention property	○	○	○	○	○	○	×	○	×		
	Mold contamination property	○	○	○	○	○	○	×	○	×		
	Acetaldehyde odor	4	1	3	5	2	5	2	3	1		

## INDUSTRIAL APPLICABILITY

[0095] According to the present invention, it is possible to provide a polyester resin, whereby a molded product excellent in a gas barrier property and also excellent in an ultraviolet shielding property, color tone, etc., and which is particularly suitable for molding a bottle for e.g. a beverage required to have an aroma-retention property and further to provide a polyester resin, whereby the acetaldehyde content in a molded product is reduced to eliminate an influence over the taste, aroma, etc. of the content, and a process for its production, whereby the polycondensability is improved.

## 10 Claims

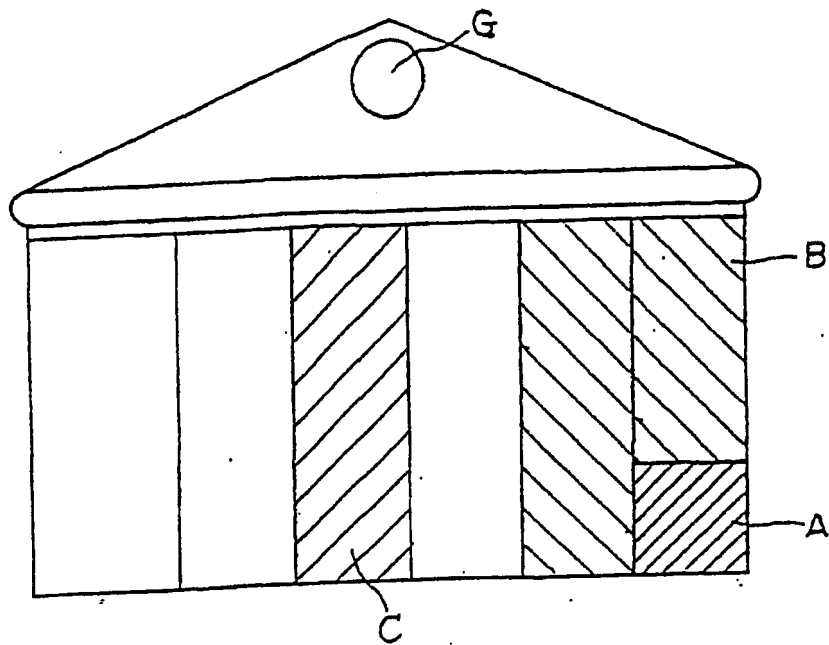
1. A polyester resin produced by polycondensing a dicarboxylic acid component containing terephthalic acid or its ester-forming derivative as the main component, and a diol component containing ethylene glycol as the main component in the presence of (1) a compound of at least one member selected from the group consisting of titanium group elements in Group 4A of the periodic table, via an esterification reaction or an ester exchange reaction, characterized in that the content of copolymerized components other than the terephthalic acid component and the ethylene glycol component, is not more than 4 mol% based on the total dicarboxylic acid component, and in a molded product with a thickness of 3.5 mm injection-molded at 280°C, the difference between the absorbance at a wavelength of 395 nm and the absorbance at a wavelength of 800 nm is at least 0.08, and the difference between the absorbance at a wavelength of 500 nm and the absorbance at a wavelength of 800 nm is at most 0.05.
2. The polyester resin according to Claim 1, wherein the temperature-rising crystallization temperature ( $T_c$ ) of the resin in the molded product after the injection molding at 280°C, is from 150 to 180°C.
3. The polyester resin according to Claim 1 or 2, wherein the resin before the injection molding is one having an intrinsic viscosity ( $[\eta]$ ) of from 0.70 to 0.90 dl/g and a color coordinate value b of the Hunter's color difference formula of not more than 4.
4. The polyester resin according to any one of Claims 1 to 3, wherein the content of the compound (1) is from 0.002 to 1 mol as the total amount (T) of atoms of the compound (1) per 1 ton of the polyester resin.
5. The polyester resin according to Claim 4, which is one polycondensed in the coexistence of (2) a compound of at least one element selected from the group consisting of metal elements of Group Ia of the periodic table, elements of Group IIa of the periodic table, manganese, iron and cobalt, and (3) a phosphorus compound, wherein the content of the compound (2) is from 0.04 to 5 mols as the total amount (M) of atoms of the compound (2) per 1 ton of the polyester resin, and the content of the compound (3) is from 0.02 to 4 mols as the total amount (P) of atoms of the compound (3) per 1 ton of the polyester resin.
6. The polyester resin according to Claim 5, wherein the contents of the respective compounds (1), (2) and (3) are from 0.02 to 0.2 mol as the total amount (T) of atoms of the compound (1), from 0.04 to 0.6 mol as the total amount (M) of atoms of the compound (2) and from 0.02 to 0.4 mol as the total amount (P) of atoms of the compound (3), per 1 ton of the polyester resin, the acetaldehyde content ( $AA_1$ ) is not more than 5.0 ppm, the acetaldehyde content ( $AA_2$ ) of the resin in a molded product after injection-molded at 280°C is not more than 20 ppm, and the haze of a molded product with a thickness of 5 mm after the injection molding at 280°C is not more than 10%.
7. The polyester resin according to any one of Claims 1 to 6, wherein the compound (1) is a titanium compound, the compound (2) is a magnesium compound, and the compound (3) is a phosphoric acid ester.
8. The polyester resin according to any one of Claims 1 to 7, wherein, as a dicarboxylic acid component, from 0.1 to 3 mol% of isophthalic acid or its ester-forming derivative based on the total dicarboxylic acid component, and as a diol component, from 1 to 3 mol% of diethylene glycol based on the total diol component, are copolymerized, respectively.
9. A process for producing a polyester resin, which comprises polycondensing a dicarboxylic acid component containing terephthalic acid or its ester-forming derivative as the main component, and a diol component containing ethylene glycol as the main component in the presence of (1) a compound of at least one member selected from the group consisting of titanium group elements in Group 4A of the periodic table, (2) a compound of at least one element selected from the group consisting of metal elements of Group Ia of the periodic table, elements of Group

IIa of the periodic table, manganese, iron and cobalt, and (3) a phosphorus compound, via an esterification reaction or an ester exchange reaction, **characterized in that** the amounts of the respective compounds (1), (2) and (3) are such amounts that their contents will be from 0.02 to 0.2 mol as the total amount (T) of atoms of the compound (1), from 0.04 to 0.6 mol as the total amount (M) of atoms of the compound (2) and from 0.02 to 0.4 mol as the total amount (P) of atoms of the compound (3), per 1 ton of the polyester resin.

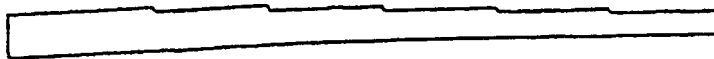
10. The process for producing a polyester resin according to Claim 9, wherein the ratio (P/T) of the total amount (P) of atoms of the compound (3) to the total amount (T) of atoms of the compound (1), is from 0.1 to 10.
11. The process for producing a polyester resin according to Claim 9 or 10, wherein the ratio (M/T) of the total amount (M) of atoms of the compound (2) to the total amount (T) of atoms of the compound (1), is from 0.1 to 10.
12. The process for producing a polyester resin according to any one of Claims 9 to 11, wherein the order for addition of the respective compounds (1), (2) and (3) to the reaction system is (3), then (2) and then (1).
13. The process for producing a polyester resin according to any one of Claims 9 to 12, wherein the compound (1) is a titanium compound, the compound (2) is a magnesium compound, and the compound (3) is a phosphoric acid ester.
14. The process for producing a polyester resin according to Claim 13, wherein the titanium compound is added to the reaction system in the form of an ethylene glycol solution having a titanium atom concentration of from 0.01 to 0.3 wt% and a water concentration of from 0.1 to 1 wt%.
15. The process for producing a polyester resin according to any one of Claims 9 to 14, wherein from 0.1 to 3 mol% of isophthalic acid or its ester-forming derivative is used based on the total dicarboxylic acid component.

Fig. 1

(a)



(b)



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00981

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl <sup>7</sup> C08G63/85		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl <sup>7</sup> C08G63/00-63/91		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-2002 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 53-101093 A (Toyobo Co., Ltd.), 04 September, 1978 (04.09.78), Page 1, lower left column, line 5 to lower right column, line 6 (Family: none)	1-15
P, A	JP 2001-200046 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 24 July, 2001 (24.07.01), Column 1, lines 2 to 25 (Family: none)	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 02 May, 2002 (02.05.02)		Date of mailing of the international search report 21 May, 2002 (21.05.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

WO02070451

**Title:**  
**SOPHTHALIC ACID GLYCOL ESTER SOLUTION**

**Abstract:**

A substantially soluble solution of isophthalic acid in a glycol can be prepared and contacted with terephthalic acid, its ester, its oligomer, or combinations of two or more thereof. The solution can be used to incorporate isophthalic acid into polyester for bottle resins and fiber.

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau



45

(43) International Publication Date  
12 September 2002 (12.09.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
**WO 02/070451 A1**

(51) International Patent Classification: **C07C 67/08**,  
69/80, C08G 63/183, 63/81, 63/85, 63/86

(21) International Application Number: **PCT/US02/04548**

(22) International Filing Date: 17 January 2002 (17.01.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:  
09/795,278 28 February 2001 (28.02.2001) US

(71) Applicant: **E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY** [US/US]; 1007 Market Street, Wilmington, DE 19898 (US).

(72) Inventor: **DUAN, Jiwen, F.**; 207 Gingergate Drive, Apex, NC 27502 (US).

(74) Agent: **SHAY, Lucas, K.**; E.I. du Pont de Nemours and Company, Legal Patent Records Center, 4417 Lancaster Pike, Wilmington, DE 19805 (US).

(81) Designated States (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (*regional*): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Published:**

- with international search report
- before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: **SOPHTHALIC ACID GLYCOL ESTER SOLUTION**

(57) Abstract: A substantially soluble solution of isophthalic acid in a glycol can be prepared and contacted with terephthalic acid, its ester, its oligomer, or combinations of two or more thereof. The solution can be used to incorporate isophthalic acid into polyester for bottle resins and fiber.

## SOPHTHALIC ACID GLYCOL ESTER SOLUTION

FIELD OF THE INVENTION

This invention relates to a process for producing a substantially soluble isophthalic acid in glycol solution, to a process for using the solution in  
5 manufacturing a copolymer having repeat units derived from a carbonyl compound, isophthalic acid, and glycol, and to a process for producing the copolymer in the presence of a phosphorus compound.

BACKGROUND OF THE INVENTION

10 Polyesters are widely used to manufacture textile fibers and bottle resins. The largest volume polyester is polyethylene terephthalate (PET). Polypropylene terephthalate and polybutylene terephthalate are gaining importance. Polyester can be manufactured by combining a glycol such as ethylene glycol and a carbonyl compound such as dimethyl terephthalate (DMT) or terephthalic acid  
15 (TPA).

For example, DMT reacts with glycol to form bis-glycolate ester of terephthalate ("monomer") in the ester exchanger column. The monomer is polymerized by condensation reactions in one or two prepolymerizers and then a final polymerizer or finisher. TPA can be combined with a glycol to form a slurry  
20 at 60 to 80°C followed by injecting the slurry into an esterifier. Linear oligomer with degree of polymerization less than 10 is formed in one or two esterifiers at temperatures from 240°C to 290°C. The oligomer is then polymerized in one or two prepolymerizers and then in a final polymerizer or finisher at temperatures from 250°C to 300°C.

25 Additives such as catalysts, stabilizers, delusterants, and toners are often added to the DMT process before the ester exchanger, in the exchanger, or in the monomer before the prepolymerizer, or to the TPA slurry before the esterifier, in the esterifier, or in the oligomer before the prepolymerizer. Commercial polyester processes commonly use antimony compounds as polycondensation catalyst and



phosphorous compounds as stabilizers. *See generally*, Encyclopedia of Chemical Technology, 4<sup>th</sup> edition, John Wiley, New York, 1994, Volume 10, pages 662-685 and Volume 19, pages 609-653.

Many commercial processes have one common esterification process or one common ester exchange process, which supplies oligomer or monomer to several continuous polymerization (CP) processes. Some of the CP processes produce polyester for fibers, while other CP processes produce polyester for packaging materials or other products. Different polyester products require different additives. In the case where one esterification process or one ester exchange process supplies several CP processes, most additives are added to the oligomer or monomer before the prepolymerizer.

Polyesters are sometimes modified with addition of a co-monomer such as isophthalic acid (IPA). For example, PET for bottle resin contains 1 to 5% IPA and 99 to 95% TPA by mole. A few PET fibers such as low-melt binders contain 10% to 45% IPA, and 90% to 55% TPA by mole, most PET for textile fiber does not contain IPA. Common practice in PET production is to have one common esterification process or ester exchange process to supply oligomer or monomer to two or more CP processes for different products, where some products need co-monomer and some do not. Currently two approaches are practiced for the addition of IPA co-monomer to PET.

One approach is to build a separate continuous esterification process to produce IPA oligomer at 240°C to 290°C, which is injected to TPA oligomer process or DMT monomer process which is to be used for packaging materials or fibers that require IPA. The injection temperature is normally higher than 240°C to avoid solidifying of IPA oligomer. In this approach, IPA goes to the products where it is needed. However, the separate esterification process for IPA oligomer is complicated and expensive.

Another approach is to add IPA slurry to TPA slurry or esterifier of the common esterification process. IPA slurry is generally produced by suspending

IPA powder or particles in a glycol at 60°C to 80°C. In this approach, the IPA goes to all the products whether it is desired or undesired.

Japanese Patent No. 11158260 discloses adding IPA slurry and ethylene glycol to TPA oligomer line to make copolymer. A sufficiently high flow rate of  
5 IPA slurry is required to avoid settling in the piping or injection nozzle and consequently shutting down the process. Japanese Patent No. 11209465 discloses adding a phosphorus compound to the IPA in ethylene glycol slurry and (PET) oligomer.

Therefore, there is an increasing need to develop a process for producing a  
10 substantially soluble IPA in glycol solution, which is less expensive and more flexible to operate than the known processes in manufacturing copolymer containing TPA and IPA.

#### SUMMARY OF THE INVENTION

A substantially soluble solution comprises isophthalic acid in a first  
15 glycol.

A process for producing a substantially soluble isophthalic acid in a first glycol solution comprises combining the isophthalic acid with the first glycol under an effective condition sufficient to substantially esterify the carboxyl group of the isophthalic acid with the glycol.

20 A process comprises contacting, optionally in the presence of a phosphorus compound and/or a catalyst, either (a) an isophthalic acid or substantially soluble isophthalic acid in a first glycol with a polymerization mixture comprising a carbonyl compound and a second glycol or (b) an isophthalic acid or substantially soluble isophthalic acid in a first glycol with an  
25 oligomer derived from a carbonyl compound and a second glycol under a condition effective to produce a copolymer comprising repeat units derived from the carbonyl compound or its ester, isophthalic acid and the first and/or second glycol.

### DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

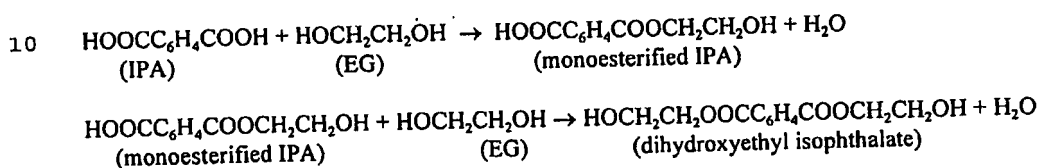
The term "substantially" refers to more than trivial and "substantially soluble" can mean that the concentration of insoluble isophthalic acid (IPA) in glycol is lower than 5 g, preferably lower than 2 g, and most preferably lower than 1 g per 100 g of glycol. The weight % of IPA in the solution can be in the range of from about 5% to about 75%, preferably about 5% to about 60%, more preferably 10% to 40 %, and most preferably 20% to 35 %, based on the total weight equaling 100%. A substantially soluble IPA in glycol solution generally remains soluble, without forming dispersion or gels, at room temperature (about 25°C).

The preferred first glycol can have 1 to about 10, preferably 1 to about 8, and most preferably 1 to 4 carbon atoms per molecule such as, for example, an alkylene glycol, a polyalkylene glycol, alkoxylated glycol, or combinations thereof. Examples of suitable glycols include, but are not limited to ethylene glycol, propylene glycol, isopropylene glycol, butylene glycol, 1-methyl propylene glycol, pentylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, polyoxyethylene glycol, polyoxypropylene glycol, polyoxybutylene glycol and combinations of two or more thereof. The most preferred glycol is ethylene glycol for it can be used in the production of a PET copolymer.

The process of the invention can be carried out by combining IPA with a glycol to form a slurry in any suitable vessel, container, or reactor. The slurry can be heated under any suitable condition effective to esterify about 50% to about 100%, preferably about 70% to about 98%, more preferably about 75% to about 95%, and most preferably 80% to 95% of the carboxyl groups in IPA, all mole %. A suitable condition can include a temperature in the range of from about 100°C to about 250°C, preferably about 140°C to 220°C, and most preferably 160°C to 190°C; a pressure that can accommodate the temperature range; and a period sufficient to substantially solubilize IPA in the glycol, generally about 1 minute to about 5 days, preferably about 10 minutes to about 2 days, and most preferably about 30 minutes to about 4 hours.

Wishing not to be bound by theory, it is believed that during the heating, the carboxyl groups in IPA are partially esterified by glycol, which is completely or substantially dissolved in glycol. This completely dissolved IPA solution can solidify or become gel when the solution is cooled.

5 When heated, one or two carboxyl groups of the IPA molecule can be esterified. In some cases, none is esterified. In case of IPA in ethylene glycol, the substantially soluble solution can contain bis(hydroxyethyl)isophthalate or dihydroxyethyl isophthalate, monoesterified IPA, unesterified IPA, ethylene glycol, and water as shown below.



15

Dimers, trimers, and tetramers of esterified IPA can also form as the reactions continue. For example, bis(hydroxyethyl)isophthalate, bis(hydroxypropyl)isophthalate, bis(hydroxybutyl)isophthalate, or combinations thereof can be formed. At the end of heating, the IPA solution can be cooled by

20 stopping the heat or cooled by any means known to one skilled in the art such as heat exchanger. The water generated can be kept in the solution, or partially or fully evaporated and condensed.

It is preferred that the substantially soluble IPA solution remains clear when cooled to room temperature. When the percentage of esterified carboxyl

25 groups is below 70% by mole, the solution may solidify or become partially gelled at room temperature, especially at higher original concentrations of IPA in glycol such as 40% to 50% (by weight) IPA.

When the percentage of esterified carboxyl groups is higher than 95% by mole, dimer, trimer, tetramer, and oligomer may form, which are dissolved in the

30 solution at high temperature but precipitate as solids in the solution at room temperature, which may affect fluidity of the solution. If the original concentration of IPA in glycol is high such as at 40% to 50% by weight and the

percentage of esterified carboxyl groups is higher than 95% by mole, the solution may contain gels from dimer, trimer, and oligomer at room temperature, which may affect fluidity of the solution. Those IPA solutions that solidify or form gel at room temperature can become clear solution again and be injected into TPA oligomer when heated.

The invention process can be a batch process that is simple and inexpensive to operate. It can also be carried out by any continuously methods known to one skilled in the art.

According to the invention, a catalyst can be present in the process to facilitate the production of a substantially soluble IPA solution. Any catalyst known to esterify a carbonyl compound can be used. The catalyst can be a cobalt, antimony, manganese, or zinc catalyst commonly employed in the manufacture of polyester, description of which is omitted herein because such catalyst is well-known to one skilled in the art. The catalyst composition also can comprise a titanium compound.

A preferred antimony compound can be any antimony compound that is substantially soluble in a solvent disclosed above. Examples of suitable antimony compounds include, but are not limited to, antimony oxides, antimony acetate, antimony hydroxides, antimony halides, antimony sulfides, antimony carboxylates, antimony ethers, antimony glycolates, antimony alcoholates, antimony nitrates, antimony sulfates, antimony phosphates, and combinations of two or more thereof.

According to the invention, the preferred titanium compounds used in component are tetraalkyl titanates, also referred to as titanium tetrahydrocarbyloxides for they are readily available and effective. Examples of suitable tetraalkyl titanates include those having the formula of  $Ti(OR)_4$  where each R is individually selected from an alkyl, cycloalkyl, alkaryl, hydrocarbyl radical containing from 1 to about 30, preferably 2 to about 18, and most preferably 2 to 12 carbon atoms per radical and each R can be the same or different. Titanium tetrahydrocarbyloxides in which the hydrocarboxyl group

contains from 2 to about 12 carbon atoms per radical which is a linear or branched alkyl radical are most preferred because they are relatively inexpensive, more readily available, and effective in forming the solution. Suitable tetraalkyl titanates include, but are not limited to, titanium tetraethoxide, titanium tetrapropoxide, titanium tetraisopropoxide, titanium tetra-n-butoxide, titanium tetrahexoxide, titanium tetra 2-ethylhexoxide, titanium tetraoctoxide, and combinations of two or more thereof. The titanium tetrahydrocarbyloxides are well known to one skilled in the art. See, for example, US Patent numbers 6,066,714 and 6,166,170, the description of which is incorporated herein by reference. Examples of commercially available organic titanium compounds include, but are not limited to, TYZOR® TPT and TYZOR® TBT (tetra isopropyl titanate and tetra n-butyl titanate, respectively) available from E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware, U.S.A.

A titanium-containing composition can be produced by any means known to one skilled in the art such as those disclosed in US6,066,714 and US6,166,170 discussed above and description of which is omitted herein for the interest of brevity.

The catalyst, expressed as element Co, Sb, Mn, Zn, or Ti, can be present in the range of about 0.001 to about 30,000 part per million by weight (ppm) of a combination comprising glycol and IPA.

According to another embodiment of the invention, an esterification, transesterification, or polymerization process can comprise contacting, optionally in the presence of a phosphorus compound and/or a catalyst, either (a) an isophthalic acid or substantially soluble isophthalic acid in a first glycol with a polymerization mixture comprising a carbonyl compound and a second glycol or (b) an isophthalic acid or substantially soluble isophthalic acid in a first glycol with an oligomer derived from a carbonyl compound and a second glycol under a condition effective to produce a copolymer comprising repeat units derived from the terephthalic acid or its ester, isophthalic acid, first glycol, and second glycol.

The catalyst and partially esterified IPA can be the same as those disclosed above and the disclosures of which are incorporated here. The second glycol can be the same or different from the first glycol and can include those disclosed above for the first glycol. The presently preferred second glycol is ethylene glycol or 1,3-propanediol (propylene glycol).

The catalyst, expressed as element Co, Sb, Mn, Zn, or Ti, can be present in the range of about 0.001 to about 30,000 ppm of the medium comprising the carbonyl compound and glycol, preferably about 0.1 to about 1,000 ppm, and most preferably 1 to 100 ppm by weight. A cocatalyst, if present, can be in the range of from about 0.01 to about 1,000 ppm of the reaction medium.

For example, a titanium catalyst, alone or with other catalyst such as antimony and/or cobalt can be used as polycondensation catalyst. Alternatively, a titanium-containing catalyst can be present in the ester exchanger to accelerate transesterification reaction or in the esterifier to accelerate the esterification reaction. Generally, titanium-containing catalyst is more active in polycondensation reaction than in esterification or transesterification. The proper level of titanium-containing catalyst for esterification or transesterification can be an excess level for polycondensation. When titanium-containing catalyst is presented in the esterifier or ester exchanger (transesterifier) is an excess for polycondensation, or when polycondensation is intended with a non titanium-containing catalyst such as antimony, part of or all of the titanium catalyst is preferably deactivated or inhibited after esterification or transesterification with a phosphorus compound disclosed above, to avoid discoloration of the polymer.

The titanium-containing catalyst present in the polymer can cause increased degradation and yellowness in the future processing. Part of or all of the titanium catalyst can be deactivated or inhibited after polymerization with a phosphorus compound disclosed below, to avoid discoloration of the polymer.

Similarly, when manganese, zinc, cobalt, or other catalysts are used as esterification or transesterification catalyst and titanium-containing catalyst is

used as polycondensation catalyst, these catalysts can be deactivated by the presence of a phosphorous compound disclosed above.

Any carbonyl compound which, when combined with a glycol, can produce a polyester can be used. Such carbonyl compounds include, but are not limited to, acids, esters, amides, acid anhydrides, acid halides, salts of carboxylic acid, oligomers or polymers having repeat units derived from an acid, or combinations of two or more thereof. The presently preferred acid is an organic acid such as a carboxylic acid or ester thereof. The oligomer of a carbonyl compound such as TPA and glycol generally has a total of about 2 to about 100, preferably from about 2 to about 20 repeat units derived from the carbonyl compound and glycol.

The organic acid or ester thereof can have the formula of  $R^2O_2CACO_2R^2$  in which each  $R^2$  independently can be (1) hydrogen, or (2) hydrocarbyl radical in which each radical has 1 to about 30, preferably about 3 to about 15 carbon atoms per radical which can be alkyl, alkenyl, aryl, alkaryl, aralkyl radical, or combinations of two or more thereof, and in which A is an alkylene group, an arylene group, alkenylene group, or combinations of two or more thereof. Each A has about 2 to about 30, preferably about 3 to about 25, more preferably about 4 to about 20, and most preferably 4 to 15 carbon atoms per group. Examples of suitable organic acids include, but are not limited to, terephthalic acid, isophthalic acid, naphthalic acid, succinic acid, adipic acid, phthalic acid, glutaric acid, oxalic acid, and combinations of two or more thereof. Examples of suitable esters include, but are not limited to, dimethyl adipate, dimethyl phthalate, dimethyl terephthalate, dimethyl glutarate, and combinations of two or more thereof. The preferred organic acid is terephthalic acid or its ester dimethyl terephthalate



The molar ratio of the glycol (including first glycol and second glycol) to carbonyl compound can be any ratio so long as the ratio can effect the production of an ester or polyester. Generally the ratio can be in the range of from about 1:1 to about 10:1, preferably about 1:1 to about 5:1, and most preferably 1:1 to 4:1.

5        The invention process can also be carried out in any suitable means using any of the conventional melt or solid state techniques and in the presence or absence of a toner compound to reduce the color of a polyester produced. Example of toner compounds include, but are not limit to, cobalt aluminate, cobalt acetate, Carbazole violet (commercially available from Hoechst-Celanese, 10        Coventry, Rhode Island, U.S.A., or from Sun Chemical Corp, Cincinnati, Ohio, U.S.A.), Estofil Blue S-RLS<sup>®</sup> and Solvent Blue 45<sup>™</sup> (from Sandoz Chemicals, Charlotte, North Carolina, U.S.A), CuPc Blue (from Sun Chemical Corp, Cincinnati, Ohio, U.S.A.). These toner compounds are well known to one skilled in the art and the description of which is omitted herein. The toner compound can 15        be used with the catalyst disclosed herein in the amount of about 0.1 ppm to 1000 ppm, preferably about 1 ppm to about 100 ppm, based on the weight of polyester produced.

      The invention process can also be carried out using any of the conventional melt or solid state techniques and in the presence or absence of an 20        optical brightening compound to reduce the yellowness of the polyester produced. Example of optical brightening compounds include, but are not limit to, 7-naphthotriazinyl-3-phenylcoumarin (commercial name "Leucopure EGM", from Sandoz Chemicals, Charlotte, North Carolina, U.S.A.), 4,4'-bis(2-benzoxazolyl) stilbene (commercial name "Eastobrite", from Eastman Chemical, Kingsport, 25        Tennessee, U.S.A.). These optical brightening compounds are well known to one skilled in the art and the description of which is omitted herein. The optical brightening compound can be used with the catalyst disclosed herein in the amount of about 0.1 ppm to 10000 ppm, preferably about 1 ppm to about 1000 ppm, based on the weight of polyester produced.

The oligomer of a carbonyl compound such as terephthalic acid can be produced by contacting terephthalic acid, its ester, or combinations thereof with a second glycol under an esterification, transesterification, or polymerization conditions well known to one skilled in the art to produce a total of about 2 to about 100, preferably from about 2 to about 20 repeat units derived from the terephthalic acid and glycol.

A suitable condition to effect the production of a polyester can include a temperature in the range of from about 150°C to about 500°C, preferably about 200°C to about 400°C, and most preferably 250°C to 300°C under a pressure in the range of from about 0.001 to about 1 atmosphere (0.1 to 101.3 kPa) for a time period of from about 0.2 to about 20, preferably about 0.3 to about 15, and most preferably 0.5 to 10 hours.

The quantity of the IPA or partially esterified IPA solution can be any desired quantity such that the resulting copolymer can have a molar ratio of IPA to terephthalic acid in the range of from about 0.1:99.9 to about 60:40, preferably about 0.1:99.9 to about 45:55.

According to the invention, a phosphorus compound can be present in the IPA solution before, during, or after the carboxyl groups of IPA are esterified. Alternatively, the phosphorus compound can be present in the process before, during, or after carbonyl compound or ester thereof is esterified or transesterified. Similarly, it can be present before, during, or after the polycondensation stage.

The phosphorus compound can be used to inhibit the catalytic activity of a titanium-containing catalyst, to reduce the discoloration of polyester produced using a titanium-containing catalyst, or both. The phosphorus compound can also be used to inhibit the catalytic activity of other metal-containing catalyst such as cobalt, zinc, and manganese, to reduce the discoloration of polyester produced using these catalysts, or both. Similarly, the phosphorus compound can be used to inhibit the catalytic activity of trace metals presented in raw materials, such as aluminum and silicon, to reduce the discoloration of polyester produced with these trace metals, or both.

The phosphorus compound can be mixed with the catalyst, such as titanium, antimony, manganese, zinc, before the catalyst is introduced to the polyester reaction process. Alternatively, the phosphorous compound can be introduced to the process separately before or after the catalyst is introduced.

5 A phosphorus compound that can be used with a polyester catalyst to produce polyester having low yellowness, as compared to a polyester produced from a catalyst without such phosphorus compound can be used. Examples of suitable phosphorus compounds include, but are not limited to, phosphoric acid or salts thereof, phosphorous acid or salts thereof, a polyphosphoric acid or a salt  
10 thereof, a phosphonate ester, a pyrophosphoric acid or salt thereof, a pyrophosphorous acid or salt thereof, and combinations of two or more thereof. The polyphosphoric acid can have the formula of  $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$  in which  $n \geq 2$ . The phosphonate ester can have the formula of  $(R^1O)_2P(O)ZCO_2R^1$  in which each  $R^1$  can be the same or different and can be independently H,  $C_{1-4}$  alkyl, or  
15 combinations thereof; and Z is  $C_{1-5}$  alkylene,  $C_{1-5}$  alkylidene, or combinations thereof, di(polyoxyethylene) hydroxymethyl phosphonate, and combinations of two or more thereof. The salt can be an alkali metal salt, alkaline earth metal salt, ammonium salt, or combinations of two or more thereof.

Illustrative examples of suitable phosphorus compounds include, but are  
20 not limited to, phosphoric acid, phosphorous acid, sodium phosphate, potassium phosphate, sodium phosphite, potassium phosphite, potassium tripolyphosphate, sodium tripolyphosphate, potassium tetra-phosphate, sodium pentapolyphosphate, sodium hexapolyphosphate, potassium pyrophosphate, potassium pyrophosphite, sodium pyrophosphate, sodium pyrophosphate decahydrate, sodium  
25 pyrophosphite, ethyl phosphonate, propyl phosphonate, hydroxymethyl phosphonate, di(polyoxyethylene) hydroxymethyl phosphonate, methylphosphonoacetate, ethyl methylphosphonoacetate, methyl ethylphosphonoacetate, ethyl ethylphosphonoacetate, propyl dimethylphosphonoacetate, methyl diethylphosphonoacetate, triethyl  
30 phosphonoacetate, or combinations of two or more thereof.

A titanium-containing catalyst present in polyester can cause increased degradation and yellowness in the future processing. Part of or all of the titanium catalyst can be deactivated or inhibited after polymerization with a phosphorous compound disclosed above in composition component, to avoid discoloration of the polymer.

Similarly, when manganese, zinc, or other catalysts are used as esterification or transesterification catalyst and titanium-containing catalyst is used as polycondensation catalyst, these catalysts can be deactivated by the presence of a phosphorous compound disclosed above.

10

### EXAMPLES

The following examples are included to further illustrate the invention and are not to be construed as to unduly limit the scope of the invention.

The number of carboxyl groups COOH before esterification was calculated from concentration and chemical formula. The number of carboxyl groups COOH in the partially esterified IPA solution was determined as follows. A weighed specimen was dissolved in o-cresol, diluted with chloroform and titrated with methanolic potassium hydroxide to a bromophenol blue end point. The end point was determined colorimetrically at 600 nm using a recording titrator.

Water content by weight in the partially esterified IPA solution was determined by the Karl Fisher method. Water was converted stoichiometrically in the presence of sulfur dioxide, methanol and suitable base of addition iodine. The titration was followed by a two-pin platinum electrode having a current source applied to its poles. The voltage measured at the polarized electrode pins was used by the control as an input signal. When the last trace of water was titrated out, voltage dropped to virtually zero. The electrodes were then depolarized by the iodine now present; the small electrical current oxidizes iodine at one electrode and reduces the amount of iodine at the other electrode.

Diethylene glycol (DEG) in IPA solution was analyzed in the same way as DEG in polymer which requires depolymerization. The samples were treated with 2-aminoethanol (2AE) containing benzyl alcohol (BA) as an internal standard.

The reaction mixture was diluted with isopropyl glycol and injected into a gas chromatograph. The ratio of the areas of the DEG and BA peaks, corrected for the sample weight, was translated by a calibration factor into weight percent DEG.

#### Example 1

5           This example shows the production of a clear solution of IPA in ethylene glycol.

Ethylene glycol (EG; 360 g) and IPA (240 g) were added to a kettle, that has been nitrogen purged to substantially remove air and moisture to the vent, to produce a mixture containing approximately 40% IPA by weight. The mixture  
10       was heated from about 25°C (room temperature) to 180°C in 110 minutes. Boiling started at 174°C after 50 minutes starting heat, boiling stopped after 1 hour at 180°C, total boiling time was 2 hours. IPA was completely dissolved when the temperature reached 180°C. A sample was taken at that time. The clear solution sample solidified immediately when cooled to about 25°C (room  
15       temperature).

The solution was further heated at 180°C for additional 2 hours. A sample taken at this time remained clear when cooled to room temperature. Carboxyl groups were analyzed to be 603 meq/kg (88.5% of IPA COOH were esterified). It also contained diethylene glycol (DEG) 0.51% and water 1.33%.

20       Upon heating for a total of 4 hours at 180°C, a clear solution sample taken became a liquid containing partial gels when cooled to room temperature. Analysis showed: Carboxyl groups, 418 meq/kg (92.0% of IPA COOH were esterified); DEG, 0.74%; and water, 1.19%.

25       When this solution was heated for a total of 6 hours at 180°C, the clear liquid became a gel when cooled to room temperature. Carboxyl groups were analyzed to be 236 meq/kg (95.6% of IPA COOH were esterified), DEG 0.90% and water 0.78%.

The results show that solution having 80% to 90% by mole of the IPA carboxyl groups esterified remained clear solution upon cooling to room

temperature. Though clear solution at room temperature is not required for daily operation because the IPA solution is normally injected into TPA oligomer line at higher temperatures, clear IPA solution at room temperature would not plug any piping or equipment in case of temporarily equipment or process failures that  
5 cause the solution to cool to ambient temperature.

### Example 2

This example shows that the invention IPA solution can contain an antimony compound to reduce glycol injection in CP process.

EG (360 g) and IPA (240 g) were added to a kettle, as in Example 1, to  
10 make a mixture containing approximately 40% IPA. It took 30 minutes to heat the mixture from about 25°C to 180°C. Boiling started at 180°C after 30 minutes starting heat, boiling stopped after 75 minutes at 180°C, total boiling time was 75 minutes. IPA was completely dissolved after the solution was heated at 180°C for 75 minutes.

15 A sample was taken after heating at 180°C for 2 hours. The clear solution sample became gel when cooled to room temperature. Another sample was taken after heating at 180°C for 4 hours. The sample remained clear solution when cooled to room temperature. Analysis showed: Carboxyl groups, 899 meq/kg (82.9% of IPA COOH esterified); DEG, 0.50%; and water, 1.10%.

20 Antimony oxide ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ; 5.02 g) was added at the end of 4-hour heating at 180°C to the solution. The  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  dissolved immediately, antimony in the solution did not crystallize or precipitate when the solution was cooled to room temperature. Antimony in the solution was 0.7%, if this solution were injected to TPA oligomer to make polymer containing 2% IPA by mole, antimony input  
25 would be 300 ppm of polymer. Antimony in IPA solution can be increased or decreased to meet catalyst needs.

### Example 3

This example illustrates that a titanium compound can be added to the IPA solution to accelerate esterification reaction.

EG (480 g), IPA (120 g), and tetraisopropyl titanate (TPT; 0.2136 g) were added to a kettle as in Example 1 to produce a mixture containing 20% IPA and 60 ppm Ti (by weight). It took 40 minutes to heat it from about 25°C to 180°C. IPA was completely dissolved when the temperature reached 180°C, a sample was  
5 taken at that time, the clear solution sample solidified immediately when cooled to room temperature. Analysis showed: Carboxyl groups, 884 meq/kg (64% of IPA COOH were esterified).

After heating at 180°C for 2 hours, a sample was taken, the clear solution sample remained clear when cooled to room temperature. Analysis showed:  
10 Carboxyl groups, 539 meq/kg (78.5% of IPA COOH were esterified); DEG, 0.183%; and water 1.49%.

After heating at 180°C for 4 hours, a sample was taken, the clear solution remained clear when cooled to room temperature. Analysis showed: Carboxyl groups, 249 meq/kg (90.1% of IPA COOH were esterified); DEG, 0.372%; and  
15 water, 0.88%.

After heating at 180°C for 6 hours, the liquid contained some white solids when cooled to room temperature. Analysis showed: Carboxyl groups, 91 meq/kg (96.4% of IPA COOH were esterified); DEG, 0.622%; and water, 0.51%.

#### Example 4

20 This example shows that lower temperature requires longer heating time.

EG (480 g), IPA (120 g), and TPT (0.2136 g) were added to a kettle as in Example 1. The mixture contained approximately 20% IPA and 60 ppm Ti. It took 40 minutes to heat it from about 25°C to 160°C. IPA was completely dissolved after 80 minutes at 160°C, a sample was taken at that time, the clear  
25 solution sample solidified immediately when cooled to room temperature.

After heating at 160°C for 4 hours, a sample was taken. The clear sample solution became gel when cooled to room temperature. Analysis showed: Carboxyl groups, 685 meq/kg (72.5% of IPA COOH esterified); DEG, 0.091%; water, 1.50%.

After heating at 160°C for 6 hours, the clear solution remained clear when cooled to room temperature. Analysis showed: Carboxyl groups, 553 meq/kg (78.0% of IPA COOH esterified); DEG 0.137%; and water 1.95%.

#### Example 5

5 This example shows the production of a clear solution of IPA in 1,3-propanediol (propylene glycol; PG).

PG (480 g) and IPA (120 g) were added to a kettle, as in Example 1, to produce a mixture containing approximately 20% IPA by weight. The mixture was heated from room temperature to 180°C in 15 minutes. After 15 minutes at  
10 180°C, boiling stopped, IPA completely dissolved.

A sample was taken after 4 hours at 180°C, analysis showed: Carboxyl groups, 198 meq/kg (92.1% of IPA COOH esterified), water 1.12%.

After 6 hours at 180°C, the solution was cooled. The solution remained as clear golden brown liquid without any solids at room temperature. Analysis  
15 showed: Carboxyl groups, 152 meq/kg (94.0% of IPA COOH esterified); and water, 0.69%.

#### Example 6

This example shows the mass balance of the invention solution due to evaporation of water.

20 EG (378.8 g) and IPA (222.2 g) were added to a kettle, as in Example 1. The vapor was condensed in a two-stage condensing system with dry ice. Seventy minutes after heating started from about 25°C, the mixture began to boil at 177°C. It reached 180°C in 20 minutes, and was maintained at 180°C thereafter. The mixture became clear solution in about 45 minutes after boiling started. Total  
25 boiling time was about 1 hour. The solution was maintained at 180°C for 3.3 hours after boiling stopped. Then the solution was cooled to room temperature by stopping heating. The cooled solution was clear except a small amount of white movable solids in the bottom. The weight of solution in the kettle was 548 grams, the condensed vapor was 35 grams. Analysis of the solution showed: Carboxyl



groups, 776 meq/kg (84% of IPA COOH esterified); DEG, 0.34%; and water, 0.81%.

#### Example 7

This example shows an IPA solution containing phosphoric acid.

5 EG (337.0 g), IPA (222.2 g),  $H_3PO_4$  solution ( $H_3PO_4$  10%, ethylene glycol 88.2%, water 1.8%, all by weight; 40.8 g) were added to a kettle, as in Example 6. Forty minutes after heating started from about 25°C, the mixture began to boil at 177°C. It reached 180°C in 15 minutes, and was maintained at about 180°. The mixture became clear solution after 15 minutes at about 180°C. Boiling stopped  
10 after 80 minutes at 180°C. The solution was maintained at 180°C for 3 hours after boiling stopped. Then the solution was cooled to room temperature by stopping heating, the cool solution was clear without solids. The weight of solution in the kettle was 524.9 g, the condensed vapor 46.1 g.

#### Example 8

15 This example illustrates a continuous polymerization process for polyester with a polymer flow rate of 55 kg/hour. Tetraisopropyl titanate (TPT) was used as catalyst to accelerate the esterification reaction.

EG (181.4 kg), IPA (45.4 kg), and TPT (53.8 g) were added into a mix tank, which had been nitrogen purged and an open discharge port to remove water  
20 vapor. The mixture contained about 20% IPA and 40 ppm Ti. It took 60 minutes to heat the mixture from 42°C to 185.5°C. IPA was completely dissolved at about 180°C.

After heating at about 182.7°C for 4 hours, heating was stopped. Sample was taken 8 hours later when the solution in the mix tank was cooled to 120°C.  
25 Analysis showed: Carboxyl groups, 115 meq/kg (95.4% of IPA COOH esterified); DEG, 1.10%; and water, 2.43%. The liquid sample contained a small amount of white solids when cooled to room temperature.

The solution was injected from feed tank into TPA oligomer in the pilot plant to make copolymer containing 98% TPA and 2% IPA by mole. Antimony

glycolate and cobalt acetate were injected into oligomer line as catalyst at a rate of 230 ppm Sb and 48.7 ppm Co in polymer. To reduce the interaction with antimony and cobalt, phosphoric acid was injected into the TPA esterifier at a rate of 30 ppm P in polymer. The esterifier was run at 282°C, the first prepolymerizer ("flasher") was 265°C at vacuum 90 mm Hg (12 kPa), the second prepolymerizer was 275°C at vacuum 35 mm Hg (4.67 kPa), the final polymerizer ("finisher") temperature was 282°C. Finisher pressure was controlled by an online melt viscosity instrument which measures polymer molecular weight. In this example, the average of finisher pressure was 4.28 mm Hg (0.57 kPa). Polymer temperature in the transfer line from finisher to casting machine was 282°C. The molten polymer was cast with cooling water and cut to obtain flake of 0.44 g per 25 particles.

The polymerization process performed very well, the polymer resin had high quality: Intrinsic viscosity 0.638, turbidity 110.5, acetaldehyde 42.6 ppm, melting point 249.5°C, L color 52.02, a color 0.844, b color -1.18.

Intrinsic viscosity (I.V.) analysis was determined as follows. Weighed polymer sample was dissolved in hexafluoroisopropanol (HFIP) to make 4.75% solution. The drop time of the solution at 25°C was measured using a constant volume viscometer in an Octavisc® auto viscometer system. Turbidity was a measure of cloudiness in polymer resin and was determined by dissolving a weighed flake sample in HFIP followed by reading with a Hach Model 2100AN Turbidimeter. The lower the turbidity number, the clearer the polymer was.

Acetaldehyde was measured as follows. Four (4) grams of polymer was added to a cryogrinding tube. The tube was cooled in liquid nitrogen for 1.5 minutes. It was then impact ground for 3 minutes, and cooled to room temperature for 90 minutes. About 1 g of material was charged to a 22 ml headspace vial and sealed; the weight was recorded. The sample was then injected with a Hewlett Packard HP 7694 automated headspace sampler, which was coupled to Hewlett Packard 5890 gas Chromatograph instrument. The injector temperature was 160°C, the detector temperature was 250°C, column was

DB-wax with ID 0.53 mm, length 30 meters, 1.0 micron film thickness, the detector type was flame ionization. Acetaldehyde concentration was calculated from the area comparing to a standard.

Color of the resulting oligomer and any polymer produced therefrom was measured in terms of the L-value and b-value, using a Hunter color instrument. The L-value shows brightness, with the greater the numerical value showing higher (desirable) brightness. The b-value shows the degree of yellowness, with a higher numerical value showing a higher (undesirable) degree of yellowness.

#### Example 9

This example shows that phosphonate ester reduces insoluble solids in polymer thereby reducing polymer turbidity and improve polymer color. Titanium catalyst was added to accelerate esterification reaction in IPA solution.

EG (181.4 kg), IPA (45.4 kg), and TPT (53.8 g) were added into a mix tank, which had nitrogen purge and an open discharge port to remove water vapor. The mixture contained about 20% IPA and 40 ppm Ti. It took 60 minutes to heat the mixture from 36°C to 181.5°C. IPA was completely dissolved at about 180°C.

After heating at about 180.8°C for 4.5 hours, heating was stopped. Sample was taken 11 hours later when the solution in the mix tank was cooled to 116°C. Analysis showed: Carboxyl groups, 111 meq/kg (95.6% of IPA COOH esterified); DEG, 0.929%; and water, 0.91%. The liquid sample contained some white solids when cooled to room temp.

The pilot plant polymerization process and operating conditions were the same as Example 8. Ingredients were the same as Example 7 except that phosphoric acid was replaced with triethyl phosphonoacetate (TEPA) in glycol solution at a rate of 30 ppm P in polymer. TEPA in glycol solution containing phosphorous 0.158% by weight was made by mixing ethylene glycol (81.6 kg) and TEPA (0.947 kg).

The average of finisher pressure was 3.37 mm Hg (0.45 kPa). The polymer resin had lower turbidity (better), higher L color (better), and lower b color (better) than the polymer in Example 7: Intrinsic viscosity 0.637, turbidity 80.5, acetaldehyde 23.3 ppm, melting point 249.6°C, L color 53.15, a color 0.916, b color -2.166.

#### Example 10

This example shows a polymerization test in the same pilot plant as Example 8. No titanium catalyst was added to the IPA solution, the degree of esterification in the solution was lower.

EG (181.4 kg) and IPA (45.4 kg) were added in a mix tank, which had nitrogen purge and an open discharge port to remove water vapor. The mixture contained IPA about 20%. It took 2 hours to heat the mixture from 35°C to 178.2°C. IPA was completely dissolved then.

After heating at about 180.5°C for 4 hours, heating was stopped. Sample was taken 11 hours later when the solution in the mix tank was cooled to 100°C. Analysis showed: Carboxyl groups, 329 meq/kg (86.9% of IPA COOH were esterified); DEG, 0.939%; and water, 1.86%. The IPA solution sample remained clear when cooled to room temperature.

In the feed tank, solution temperature decreased to 60~80°C. The solution was injected from feed tank into TPA oligomer to make copolymer containing 98% TPA and 2% IPA. Additives, process conditions, and polymer properties were similar to Example 8, except that injected cobalt was 44.9 ppm of polymer, injected phosphorous from TEPA was 40 ppm of polymer. Compared with Example 8, without the small amount of titanium catalyst (Ti 3.4 ppm of polymer) in IPA solution, polymer color was slightly better. The average of finisher pressure was 3.45 mm Hg (0.46 kPa). The polymer had intrinsic viscosity 0.637, turbidity 59.1, acetaldehyde 36.1 ppm, melting point 250.2°C, L color 54.44, a color 0.785, b color -2.165.

CLAIMSWhat is claimed is:

1. A solution comprising isophthalic acid and a glycol wherein said isophthalic acid is substantially soluble in said glycol and has 50 mole % to 100 mole %, preferably 70 mole % to 98 mole %, of its carboxylic group esterified by said glycol.
2. A solution according to claim 1 wherein said solution comprises monoesterified isophthalic acid, dimer thereof, trimer thereof, tetramer thereof, oligomer thereof, or combinations of two or more thereof.
3. A solution according to claim 1 or 2 wherein the concentration of said isophthalic acid in said glycol is in the range of from 5% to 60%, preferably 10% to 40%, by weight.
4. A process comprising combining a glycol and isophthalic acid to form a mixture; heating said mixture under a condition sufficient to substantially dissolve said isophthalic acid to produce a substantially soluble solution wherein said isophthalic acid having 70 mole % to 98 mole %, preferably 80 mole % to 95 mole %, of its carboxylic group esterified by said glycol; and optionally cooling said solution to a temperature substantially lower than the temperature for substantially dissolving said isophthalic acid.
5. A process according to claim 4 wherein said solution comprising monoesterified isophthalic acid, dimer thereof, trimer thereof, tetramer thereof, oligomer thereof, or combinations of two or more thereof.
6. A process according to claim 4 or 5 wherein the concentration of said isophthalic acid in said glycol is in the range of from 5% to 60%, preferably 10% to 40%, by weight.
7. A process according to claim 4, 5, or 6 wherein said mixture is heated to a temperature in the range of 100°C to 250°C, preferably 160°C to 190°C.
8. A process comprising contacting, optionally in the presence of a phosphorus compound, either (a) isophthalic acid or a solution as recited in claims

1 or 2 with a polymerization mixture comprising a carbonyl compound and a second glycol or (b) isophthalic acid or a solution as recited in claims 1 or 2 with an oligomer derived from a carbonyl compound and a second glycol under a condition effective to produce a copolymer comprising repeat units derived from  
5 said carbonyl compound or ester thereof, isophthalic acid, said glycol, and said second glycol wherein

said phosphorus compound is phosphoric acid or a salt thereof, phosphorous acid or a salt thereof, a polyphosphoric acid or a salt thereof, a phosphonate ester, a pyrophosphoric acid or salt thereof, a pyrophosphorous acid  
10 or salt thereof, or combinations of two or more thereof; and

said phosphorus compound is introduced into said process together with or separate from a catalyst.

9. A process according to claim 8 wherein

said carbonyl compound is terephthalic acid, isophthalic acid, naphthalic  
15 acid, succinic acid, adipic acid, phthalic acid, glutaric acid, oxalic acid, dimethyl adipate, dimethyl phthalate, dimethyl terephthalate, dimethyl glutarate, oligomer thereof, or combinations of two or more thereof;

said glycol and second glycol are each independently ethylene glycol, propylene glycol, isopropylene glycol, butylene glycol, 1-methyl propylene glycol,  
20 pentylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, polyoxyethylene glycol, polyoxypropylene glycol, polyoxybutylene glycol, or combinations of two or more thereof; and

preferably said carbonyl compound is terephthalic acid, ester thereof, oligomer thereof, or combinations of two or more thereof and said glycol and  
25 second glycol are each ethylene glycol.

10. A process according to claim 8 or 9, wherein the mole ratio of carbonyl compound or ester thereof to isophthalic acid in said copolymer is 99.1:0.1 to 50:50.

11. A process according to claim 8, 9, or 10 wherein said process is carried out  
30 in the presence of said phosphorus compound.

12. A process according to any of claims 8 to 11 wherein said polyphosphoric

acid has the formula of  $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ ; said phosphonate ester is selected from the group consisting of  $(R^1O)_2P(O)ZCO_2R^1$ , di(polyoxyethylene) hydroxymethyl phosphonate, and combinations thereof;  $n$  is  $\geq 2$ ; each  $R^1$  is independently selected from the group consisting of H,  $C_{1-4}$  alkyl, and combinations thereof; and Z is  
5 selected from the group consisting of  $C_{1-3}$  alkylene,  $C_{1-3}$  alkylidene, and combinations thereof.

13. A process according to any of claims 8 to 11 wherein said phosphorus compound is phosphoric acid, phosphorous acid, sodium phosphate, potassium phosphate, sodium phosphite, potassium phosphite, potassium tripolyphosphate,  
10 sodium tripolyphosphate, potassium tetrapolyphosphate, sodium pentapolyphosphate, sodium hexapolyphosphate, potassium pyrophosphate, potassium pyrophosphite, sodium pyrophosphate, sodium pyrophosphite, ethyl phosphonate, propyl phosphonate, hydroxymethyl phosphonate, di(polyoxyethylene) hydroxymethyl phosphonate, methylphosphonoacetate, ethyl  
15 methylphosphonoacetate, methyl ethylphosphonoacetate, ethyl ethylphosphonoacetate, propyl dimethylphosphonoacetate, methyl diethylphosphonoacetate, triethyl phosphonoacetate, or combinations of two or more thereof; and preferably, said phosphorus compound is phosphoric acid, phosphorous acid, potassium tripolyphosphate, sodium tripolyphosphate,  
20 potassium pyrophosphate, sodium pyrophosphate, di(polyoxyethylene) hydroxymethyl phosphonate, or triethyl phosphonoacetate.

14. A process according to any of claims 8 to 13 wherein said phosphorus compound is introduced into said process before, during, or subsequent to said contacting.

25 15. A process according to claim 14 wherein said phosphorus compound is introduced into said isophthalic acid or said solution.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/US 02/04548

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C07C67/08 C07C69/80 C08G63/183 C08G63/81 C08G63/85  
C08G63/86

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C07C C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)  
EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>NONDEK, L AND MALEK, J: "Kinetics of the initial stage of metal-ion catalyzed polyesterification of isophthalic acid with ethylene glycol" MAKROMOLEKULARE CHEMIE, MACROMOLECULAR CHEMISTRY AND PHYSICS., vol. 178, no. 8, 1977, pages 2211-2221, XP001074127 HUTHIG UND WEPF VERLAG, BASEL., CH ISSN: 0025-116X page 2212, paragraph 4 page 2214 -page 2216; figure 2 page 2218, paragraph 2; figure 4 ---</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

1 August 2002

Date of mailing of the International search report

20/08/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kardinal, S



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern Application No  
PCT/US 02/04548

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 196 131 A (GERWING JR WILLIAM E ET AL) 20 July 1965 (1965-07-20) column 2, line 3 - line 13 column 2, line 56 - line 61 column 5, line 11 - line 45 examples I-III ---	1-7
X	US 5 302 686 A (TANAKA KATSUJI ET AL) 12 April 1994 (1994-04-12) column 9, line 63 - column 10, line 6 examples 1-3 ---	8-14
X	US 6 011 132 A (ROBERTSON FRANK C ET AL) 4 January 2000 (2000-01-04) example 7 -----	8-14

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
information on patent family members

Intern. Application No  
**PCT/US 02/04548**

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3196131	A	20-07-1965	NONE	
US 5302686	A	12-04-1994	JP 5155992 A JP 5170882 A DE 4223007 A1 FR 2679238 A1 JP 3072939 B2 JP 5255491 A KR 217955 B1 US 5262513 A	22-06-1993 09-07-1993 04-02-1993 22-01-1993 07-08-2000 05-10-1993 01-09-1999 16-11-1993
US 6011132	A	04-01-2000	US 5912307 A US 6107445 A US 6262220 B1 AU 728351 B2 AU 3803697 A BR 9710261 A CA 2259611 A1 CZ 9900052 A3 EP 0910599 A1 HU 9904337 A2 JP 2000515570 T PL 331048 A1 TR 9900024 T2 WO 9802479 A1 US 6121407 A AU 2930397 A CN 1217729 A GB 2331524 A ,B JP 2000510177 T WO 9742250 A1	15-06-1999 22-08-2000 17-07-2001 04-01-2001 09-02-1998 10-08-1999 22-01-1998 16-06-1999 28-04-1999 28-05-2000 21-11-2000 21-06-1999 21-04-1999 22-01-1998 19-09-2000 26-11-1997 26-05-1999 26-05-1999 08-08-2000 13-11-1997

46  
WO9910573

**Title:**  
**IMPROVED COPOLYMER BINDER FIBERS**

**Abstract:**

The invention relates to binder fibers made from copolyester, the copolyesters themselves and catalysts and processes for producing the copolyesters. More particularly, the invention relates to copolyesters formed from 1,4-cyclohexanedimethanol, ethylene glycol and terephthalic acid, naphthalenedicarboxylic acid, 1,4-cyclohexane dicarboxylic acid and esters or anhydrides thereof. Such copolyesters may be formed into a variety of products, especially binder fibers for nonwoven fabrics.

PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION  
International Bureau



46

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

<p>(51) International Patent Classification<sup>6</sup> : <b>D01F 6/84, C08G 63/18, 63/83, 63/85</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) International Publication Number: <b>WO 99/10573</b> (43) International Publication Date: 4 March 1999 (04.03.99)</p>
<p>(21) International Application Number: <b>PCT/US98/17813</b> (22) International Filing Date: 28 August 1998 (28.08.98) (30) Priority Data: 60/057,800 28 August 1997 (28.08.97) US (71) Applicant: <b>EASTMAN CHEMICAL COMPANY [US/US];</b> 100 North Eastman Road, Kingsport, TN 37660 (US). (72) Inventors: <b>DEAN, Leron, R.;</b> 228 Rock Springs Valley Road, Kingsport, TN 37664 (US). <b>HAILE, William, A.;</b> 121 Partridge Place, Kingsport, TN 37663 (US). <b>LAMBERT,</b> <b>Michael, D.;</b> 208 Teal Court, Kingsport, TN 37663 (US). <b>DILLOW, F., Henry;</b> 148 Birch Street, Mt. Carmel, TN 37645 (US). <b>TINCHER, Mark, E.;</b> 4826 Silver Court, Kingsport, TN 37664 (US). (74) Agent: <b>LINDEMAN, Jeffrey, A.;</b> Morgan, Lewis &amp; Bockius LLP, 1800 M Street, N.W., Washington, DC 20036-5869 (US).</p>		<p>(81) Designated States: CA, CN, JP, MX, European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Published</b> <i>With international search report. Before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of the receipt of amendments.</i></p>
<p>(54) Title: <b>IMPROVED COPOLYMER BINDER FIBERS</b> (57) Abstract <p>The invention relates to binder fibers made from copolyester, the copolyesters themselves and catalysts and processes for producing the copolyesters. More particularly, the invention relates to copolyesters formed from 1,4-cyclohexanedimethanol, ethylene glycol and terephthalic acid, naphthalenedicarboxylic acid, 1,4-cyclohexane dicarboxylic acid and esters or anhydrides thereof. Such copolyesters may be formed into a variety of products, especially binder fibers for nonwoven fabrics.</p></p>		

## IMPROVED COPOLYMER BINDER FIBERS

### Priority Data

This application claims benefit under 35 U.S.C. § 119 of provisional application 60/057,800 filed August 28, 1997. The entire disclosure of the provisional application is incorporated herein by reference.

### Field of the Invention

The invention relates to binder fibers made from copolyesters, the copolyesters themselves and catalysts and processes for producing the copolyesters. More particularly, the invention relates to copolyesters formed from 1,4-cyclohexanedimethanol, ethylene glycol and terephthalic acid, naphthalenedicarboxylic acid, 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid and esters or anhydrides thereof. Such copolyesters may be formed into a variety of products, especially binder fibers for nonwoven fabrics.

### Background of the Invention

Nonwoven fabrics are widely used in a variety of products. For example, nonwoven fabrics are suitable for use in filters, roofing materials, composites, backing materials, linings, insulation, medical/surgical applications, bedding, tablecloths, and diapers. High loft batting nonwoven fabrics are also used in a wide variety of products, including comforters, robe wear, and bra cups. Generally nonwoven fabrics are based on polyester, acrylic, nylon, glass and cellulosic fibers which may be bonded with latex adhesives, binder fibers, or polymers in powder form. The bonding of nonwoven fabrics with binder fibers provides a convenient method for making nonwoven fabrics without the need for water-based adhesives which are less environmentally friendly. Nonwoven fabrics bonded with binder fibers are economical to produce, and provide a method for making articles, which are unique or superior in performance.

Certain copolyesters have been found to be useful as binder fibers. For example, polyethylene terephthalate (PET) copolyesters containing 1,4-cyclohexanedimethanol having inherent viscosity (I.V.) values in the range of about 0.6 to about 0.8 have been used in the past

**FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY**

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AL	Albania	ES	Spain	LS	Lesotho	SI	Slovenia
AM	Armenia	FI	Finland	LT	Lithuania	SK	Slovakia
AT	Austria	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Senegal
AU	Australia	GA	Gabon	LV	Latvia	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaijan	GB	United Kingdom	MC	Monaco	TD	Chad
BA	Bosnia and Herzegovina	GE	Georgia	MD	Republic of Moldova	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tajikistan
BE	Belgium	GN	Guinea	MK	The former Yugoslav Republic of Macedonia	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Greece	ML	Mali	TR	Turkey
BG	Bulgaria	HU	Hungary	MN	Mongolia	TT	Trinidad and Tobago
BJ	Benin	IE	Ireland	MR	Mauritania	UA	Ukraine
BR	Brazil	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Iceland	MX	Mexico	US	United States of America
CA	Canada	IT	Italy	NE	Niger	UZ	Uzbekistan
CF	Central African Republic	JP	Japan	NL	Netherlands	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norway	YU	Yugoslavia
CH	Switzerland	KG	Kyrgyzstan	NZ	New Zealand	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Democratic People's Republic of Korea	PL	Poland		
CM	Cameroon	KR	Republic of Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kazakhstan	RO	Romania		
CU	Cuba	LC	Saint Lucia	RU	Russian Federation		
CZ	Czech Republic	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Germany	LK	Sri Lanka	SE	Sweden		
DK	Denmark	LR	Liberia	SG	Singapore		
EE	Estonia						

as binder fibers to bond polyester or other fibers. Copolyesters with lower I.V. values, however, were believed to not have adequate bonding strength.

It is well known that copolyesters can be prepared by processes involving polyesterification and polycondensation. Generally, as described in U.S. Patents 2,901,466, 5,017,680, 5,106,944, 5,668,243 and 5,668,243, the reactants are a glycol component and a dicarboxylic acid component. Typically, the dicarboxylic acid component is terephthalic acid and the dihydric alcohol is ethylene glycol. Such copolyesters are relatively inert, hydrophobic materials which are suitable for a wide variety of uses, including, molded articles, food trays, fibers, sheeting, films and containers, such as bottles. The use of ethylene glycol as the only diol, however, is accompanied by undesirable properties such as yellow discoloration and weak fiber binding properties. Indeed, such polymers tend to be opaque, crystalline polymers with high melting temperatures which make them unsuitable for use as binder fibers. To remedy the problems with polyethylene terephthalates, polyethylene terephthalate copolyesters have been formed with 1,4-cyclohexanedimethanol.

The preparation of copolyesters with ethylene glycol, 1,4-cyclohexanedimethanol and terephthalic acid is typically conducted in the presence of a catalyst materials. The choice of materials for such have generally focused on a variety of combinations of materials including catalysts derived from antimony, cadmium, calcium, gallium, germanium, lithium, magnesium, manganese, titanium, and zinc. An exemplary catalyst system for the preparation of polyethylene terephthalate is described in U.S. patent 3,907,754. Unfortunately, previous catalyst systems have not been entirely successful as they can produce copolyesters having an undesirable discoloration. Thus, there exists a need in the art for a catalyst system which provides efficient reaction times while producing high clarity copolyesters, especially high clarity copolyester binder fibers.

Furthermore, previous attempts at forming copolyesters with 1,4-cyclohexanedimethanol have focused upon copolyesters having high inherent viscosities, I.V. of greater than 0.6, due to the beliefs that low inherent viscosities would not possess adequate strength. In particular, it was believed that low inherent viscosity copolyesters were unable to provide adequate bonding strength to form commercially acceptable binder fibers. Indeed, previous polyethylene terephthalate copolyesters having 1,4-cyclohexanedimethanol were made with inherent

viscosities ranging from 0.6 to 0.8 to form binder fibers to bond polyesters or other fibers. However, such attempts have not been entirely successful in providing copolyesters having the desired high clarity and hue or bonding capability at low activation temperatures when in the form of a binder fiber. Thus, there exists a need in the art for a copolyester having an inherent viscosity of less than 0.6 while possessing improved clarity, color and binder fiber bonding strength at low activation temperatures.

### **Summary of the Invention**

The invention answers the problems connected with previous binder fibers and copolyesters by providing binder fiber copolyesters having excellent color, thermoplastic flow and increased bonding versatility as well as catalysts for producing such copolyesters. The copolyesters of the invention are suitable for use in a wide variety of applications, such as binder fibers for making nonwoven fabrics in textile and industrial yarns.

More specifically, the invention provides copolyesters which are prepared with a glycol component and a dicarboxylic acid component. The glycol component generally contains 1, 4 cyclohexanedimethanol in an amount ranging from 10 to 60 mole % and ethylene glycol in an amount ranging from about 40 to about 90 mole %. At least about 90 mole % of the dicarboxylic acid component is selected from the group consisting of acids, esters or anhydrides of terephthalic acid, naphthalenedicarboxylic acid, 1,4-cyclohexane dicarboxylic acid and mixtures thereof. The copolyester of the invention is formed such that the resulting copolyesters have inherent viscosities of less than 0.6 and excellent thermoplastic flow and bonding capability. Indeed, the copolyesters of the invention are particularly suited for use as binder fibers as the copolyesters possess a lower I.V. which allows improved bonding of the binder fiber for nonwoven fabrics at relatively low temperatures. The invention is discussed in more detail below.

### **Detailed Description**

The invention relates to binder fibers made from copolyesters, the copolyesters themselves and catalysts and processes for producing the copolyesters. The copolyesters of the invention possess excellent color as they are clearer, exhibit a neutral hue or brighter appearance



than previous copolyesters and may accept dyes more easily than higher I.V. copolyesters. Indeed, through the use of a lower I.V. a copolyester polymer is formed which is clear and non opaque and may readily be processed into binder fibers having superior binding properties. Furthermore, the processing of the copolyesters into binder fibers is aided by the lower spin melt temperatures of the lowered I.V. copolyesters of the invention.

The copolyesters of the invention are formed from the reaction of a glycol component and a dicarboxylic acid component. Generally, the glycol component comprises 1, 4 cyclohexanedimethanol in an amount ranging from 10 to 60 mole % and ethylene glycol in an amount ranging from about 40 to about 90 mole %. The dicarboxylic acid component contains at least about 90 mole % of an acid, ester or anhydride of terephthalic acid, naphthalenedicarboxylic acid, 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid and mixtures thereof. The copolyesters of the invention possess an I.V. of between about 0.36 to 0.58. These features and others are discussed in more detail below.

#### Glycol Component

As mentioned above, the glycol component generally comprises 1, 4 cyclohexanedimethanol in an amount ranging from 10 to 60 mole % and ethylene glycol in an amount ranging from about 40 to about 90 mole %. Preferably the 1, 4 cyclohexanedimethanol is present in an amount ranging from about 20 to about 40 mole %, more preferably about 25 to about 35 mole %. The 1, 4 cyclohexanedimethanol may be a cis-, trans-, or cis/trans mixture of isomers. The ethylene glycol is preferably present in an amount ranging from about 60 to about 80 mole % and more preferably about 65 to 75 mole %.

In addition to the 1,4 cyclohexanedimethanol and ethylene glycol, the glycol component may include up to about 20 mole %, and preferably up to about 4 mole % diethylene glycol and also up to about 10 mole % of conventional glycols including, but not limited to, glycols containing about 3 to about 12 carbon atoms such as propylene glycol, 1,3- propanediol, 1,4- butanediol, 1,5-pentanediol, neopentyl glycol, 2,2-dimethyl-1,3-propanediol, 1,6- hexanediol, 2,2,4-trimethyl-1,3-propanediol, 2-ethyl-2-butyl-1,3-propanediol, 2,2,4,4-tetramethyl 1,3 cyclobutanediol, 2,4-dimethyl-2-ethylhexane-1,3-diol, 2-ethyl-2-isobutyl-1,3-propanediol, 1,3-

butanediol, neopentyl glycol, 1,8-octanediol, 2,2,4-trimethyl-1,6-hexanediol, thiodiethanol, 1,2-cyclohexanedimethanol, and 1,3-cyclohexanedimethanol.

#### Dicarboxylic Acid Component

The dicarboxylic acid component contains about 90% or more of an acid, ester or anhydride of terephthalic acid, naphthalenedicarboxylic acid, and 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid. It should be noted that any of the naphthalenedicarboxylic acid isomers or mixtures of isomers may be used with the 1,4-, 1,5-, 2,6- and 2,7- isomers being preferred. Additionally, the 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid moieties may be as the cis-, trans- or cis/trans mixtures of isomers. The preferred dicarboxylic acid component is dimethyl terephthalate.

Additional dicarboxylic acid components, (other than acids, esters or anhydrides of terephthalic acid, naphthalenedicarboxylic acid, and 1,4-cyclohexane dicarboxylic acid), may be added in amounts of up to 10 mole %. Suitable additional dicarboxylic acid components contain about 4 to about 40 carbon atoms and are described in U.S. Patents 5,608,031 and 5,668,243, herein incorporated by reference in their entirety. Preferably the additional dicarboxylic acid component is an acid, ester or anhydride of an aromatic dicarboxylic acid, preferably having 8 to 14 carbon atoms, an aliphatic dicarboxylic acid, preferably having 4 to 12 carbon atoms, or a cycloaliphatic dicarboxylic acid, preferably having 8 to 12 carbon atoms.

Particularly preferred examples of additional dicarboxylic acid components other than terephthalic acid, naphthalenedicarboxylic acid, and 1,4-cyclohexane dicarboxylic acid to be used include, but are not limited to, isophthalic acid, sulfoisophthalic acid, 1,3-cyclohexanedicarboxylic acid, 1,4-cyclohexanediacetic acid, diphenyl-4,4'-dicarboxylic acid, succinic acid, glutaric acid, adipic acid, azelaic acid, sebacic acid, 1, 12-diodecanedioc acid and dimer acid. Copolyesters may be prepared from one or more of the above dicarboxylic acids.

#### Branching Agents

Small amounts, typically less than about 2 mole %, of conventional branching agents may be reacted with the glycol component and dicarboxylic acid component to form the inventive copolyesters. Conventional branching agents include polyfunctional acids, anhydrides, alcohols

and mixtures thereof. Examples of suitable branching agents, include, but are not limited to, trimellitic anhydride, pyromellitic dianhydride, glycerol, trimethylolpropane, and pentaerythritol.

#### Reaction Process for Forming the Copolyesters

In forming the copolyesters of the invention, the reaction of the glycol component and the dicarboxylic acid component may be carried out using conventional polyester polymerization conditions. For example, when preparing the copolyesters by means of an ester interchange reaction, *i.e.*, from the ester form of the dicarboxylic acid components, the reaction process may comprise two steps. In the first step, the glycol component and the dicarboxylic acid component, such as dimethyl terephthalate, are reacted at elevated temperatures, typically, about 180 °C to about 280 °C and pressures ranging from about 0.0 to about 60 psig. Preferably, the temperature for the ester interchange reaction ranges from about 190 °C to about 240 °C while the preferred pressure ranges from about 15 psig to about 40 psig. Thereafter, the reaction product is heated under still higher temperatures and under reduced pressure to form polyester with the elimination of glycol, which readily volatilized under these conditions and removed from the system. The second step, or polycondensation step, is continued under higher vacuum and a temperature which generally ranges from about 240 °C to about 300 °C, preferably about 250 °C to about 290 °C and most preferably about 270 °C to about 285 °C, until a polymer having the desired degree of polymerization, determined by I.V., is obtained. The polycondensation step may be conducted under reduced pressure which ranges from about 400 mm Hg (torr) to about 0.1 mm Hg (torr). Without the aid of a suitable catalyst, the above reactions do not proceed at a noticeable rate.

To ensure that the reaction of the glycol component and dicarboxylic acid component by an ester interchange reaction mechanism is driven to completion, it is preferred to employ 3 moles and more preferably about 2.3 to about 2.6 moles of glycol component to one mole dicarboxylic acid component. It being understood, however, that the ratio of glycol component to dicarboxylic acid component is generally determined by the design of the reactor in which the reaction process occurs.

In the preparation of polyester by direct esterification, *i.e.*, from the acid form of the dicarboxylic acid component, copolyesters are produced by reacting a dicarboxylic acid, such as terephthalic acid, naphthalenedicarboxylic acid, 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid, or mixtures

thereof, with the glycol component. The reaction is conducted at a pressure of from about 1 to about 1000 pounds per square inch gauge pressure, preferably less than 100 psig to produce a low molecular weight, linear or branched polyester product having an average degree of polymerization of from about 1.4 to about 10. The temperatures employed during the direct esterification reaction typically range from about 180 °C to about 280 °C, more preferably ranging from about 220 °C to about 270 °C. This low molecular weight polymer may then be polymerized by a polycondensation reaction.

To ensure that the reaction of the glycol component and dicarboxylic acid component by a direct esterification reaction mechanism is driven to completion, it is preferred to employ about 3.0 to 1.05 moles glycol component to one mole dicarboxylic acid component. It being understood, however, that the ratio of glycol component to dicarboxylic acid component will be determined by the design of the reactor in which the reaction process occurs.

Lower I.V. copolyesters are generally obtained by employing shorter residence times or slow reaction rates as compared to processes for forming higher I.V. copolyesters. For example, the reaction rate can be slowed by reducing the reaction temperature, reducing the catalyst concentration, by increasing the absolute pressure in the reactor or by a combination of these factors.

The process of forming the copolyesters of the invention may be conducted as a batch, semi-batch or continuous process. Advantageously the process is operated as a continuous process. Indeed, it is possible to produce superior coloration of the copolyester when using a continuous process as the copolyester may deteriorate in appearance if the copolyester is allowed to reside in a reactor at an elevated temperature for too long a duration.

#### Catalyst System

A variety of catalyst systems are useful in promoting the reaction of the glycol component and the dicarboxylic acid component. Typically a catalyst system will contain catalytic materials and catalytic inhibitors.

#### Catalytic Materials

Catalytic materials which are suitable for the catalyst system include, but are not limited to, materials containing titanium, manganese, zinc, cobalt, antimony, gallium, lithium, calcium,

silicon, and germanium. Indeed, such catalyst systems are described in U.S. Patents 3,907,754, 3,962,189, 4,010,145, 4,356,299, 5,668,243, and 5,681,918, herein incorporated by reference in their entirety. Generally, the catalyst system of the invention comprises materials which contain titanium, manganese and/or zinc and mixtures thereof. While the amounts of the individual catalytic materials in the catalyst system will vary, it is desired that the total amount of catalytic materials in the catalyst system be below about 125 ppm, preferably below about 100 ppm and most preferably below about 80 ppm. The "ppm" for the catalyst system and the catalytic inhibitor described below, refers to the weight of the element referred to and is based upon the theoretical weight of the final copolyester product.

Titanium catalytic materials are usually added in the form of an alkoxide in an amount ranging from about 10 to about 35 ppm, more preferably about 10 to about 25 and most preferably about 12 to about 20 ppm. Indeed, copolyesters formed with lower levels of titanium catalytic materials have better stability when held in the melt. Suitable titanium alkoxides include, but are not limited to, acetyl triisopropyl titanate, tetraisopropyl titanate and tetraisobutyl titanate. The titanium catalytic material may be added to the reaction process prior to direct esterification or ester interchange reaction or prior to the polycondensation reaction.

Manganese is typically added in the form of a salt, such as an organic acid salt in an amount ranging from about 0 to 70 ppm, preferably about 30 to about 70 ppm and more preferably about 40 to about 50 ppm. Examples of suitable manganese salts include, but are not limited to, manganous benzoate tetrahydrate, manganese chloride, manganese oxide, manganese acetate, manganese acetylacetonate, and manganese succinate. Manganese is added to the reaction process prior to a direct esterification or ester interchange reaction.

Zinc may be added to the catalyst system in addition to the manganese or in place of the manganese catalyst. Zinc is typically added in the form of a salt in an amount ranging from 0 to 100 ppm, preferably about 25 to about 100 ppm and more preferably about 50 to about 80 ppm. Examples of suitable zinc compounds include, but are not limited to, zinc acetate, zinc phosphate monohydrate, zinc succinate, and zinc alkoxide. Zinc is typically added the reaction process prior to a direct esterification or ester interchange reaction.

If desired, a cobalt catalytic material, may also be employed as part of the catalyst system. When employed, cobalt is typically added in the form of a salt, such as an organic acid

salt. Examples of suitable cobalt salts include, but are not limited to, cobaltous acetate trihydrate, cobaltous nitrate, cobaltous chloride, cobalt acetylacetonate, cobalt naphthenate, and cobalt salicylate. Cobalt may be added in an amount ranging from about 0.0 to 90 ppm. As described below, the cobalt may function as both a catalytic material and as a colorant. Cobalt is added to the reaction process after a direct esterification or ester interchange reaction.

In some embodiments antimony may be employed. When used, examples of suitable antimony compounds include, but are not limited to, antimonate esters of inorganic acids, antimony oxide, antimony alkoxides such as antimony isopropoxide, antimony halide, such as antimony chloride, antimony bromide and antimony fluoride, sodium or potassium antimonate, antimony carboxylates, such as antimony acetate and antimony glycolate or mixtures thereof. Preferably the antimony component is an antimony glycolate or an antimony oxide. Antimony is generally added after the ester interchange or a direct esterification reaction. When the copolyester is used to form binder fibers, antimony may be omitted from the catalyst system due to the yellowing caused by the presence of an antimony containing catalyst.

While less preferred, calcium, gallium and silicon catalytic materials may be used in the catalyst system. Examples of suitable calcium compounds include, but are not limited to, calcium acetate, calcium glycoxide, and calcium phosphate monohydrate. Examples of suitable gallium compounds include, but are not limited to, gallium chloride, gallium nitrate hydrate, gallium oxide, gallium lactate and gallium phosphide. Examples of suitable silicon compounds include, but are not limited to, silicon acetate and tetraethyl orthosilicate. Germanium catalytic materials include, but are not limited to oxides, organic salts and in particular glycolates of germanium.

A preferred ester interchange catalyst system for reacting esters of terephthalic acid, naphthalenedicarboxylic acid, and 1,4-cyclohexane dicarboxylic acid contains titanium, manganese, and optionally cobalt materials. In the ester interchange catalyst system, the titanium is present in an amount ranging from about 10 to about 35 ppm, preferably about 10 to about 25 ppm and the manganese is present in an amount ranging from about 30 to about 70 ppm. Additionally, in another embodiment of the ester catalyst system, the total amount of catalytic materials in the catalyst system is less than or equal to about 125 ppm, preferably less than about 100 ppm, more preferably less than about 80 ppm and most preferably less than 70 ppm. A

preferred ester catalyst system is typically used in combination with a catalytic inhibitor comprising about 40 to about 90 ppm P; and a colorant in an effective amount, for example, about 2 to about 10 ppm of a blue and/or red substituted anthraquinone dye. Generally, the preferred ester catalyst system is substantially free of Zn catalytic materials, more preferably contains less than 5 ppm Zn catalytic materials and most preferably is free of Zn catalytic materials. Additionally, when binder fibers are desired, the preferred ester catalyst system is substantially free of Sb catalytic materials, more preferably contains less than 5 ppm Sb catalytic materials and most preferably is free of Sb catalytic materials.

#### Catalytic Inhibitor

To stabilize the effects of the catalyst system and to promote efficiency of zinc, manganese and cobalt catalytic materials, it is desired to add a phosphorus catalytic inhibitor to the reaction process after an ester interchange or direct esterification reaction but prior to conducting the polycondensation reaction step. Typically, phosphorus is added in the form of a phosphate, such as phosphoric acid or an organic phosphate ester in an amount ranging from about 40 to 90 ppm and more preferably ranging from about 60 to 75 ppm. Suitable phosphate esters for use in this invention include, but are not limited to, ethyl acid phosphate, diethyl acid phosphate, triethyl phosphate, arylalkyl phosphates and tris-2-ethylhexyl phosphate. One useful phosphate catalytic inhibitor is sold under the Merpol® A which is commercially available from Du Pont.

#### Colorants

In forming the copolyesters of the invention, colorants, sometimes referred to as toners), may be added to impart a desired neutral hue and/or brightness to the resulting copolyester. When colored copolyesters are desired, pigments or colorants may be included in the reaction mixture during the reaction of the glycol component and the dicarboxylic acid component or they may be melt blended with the preformed copolyester. A preferred method of including colorants is to use a colorant having thermally stable organic colored compounds having reactive groups such that the colorant is copolymerized and incorporated into the copolyester to improve the hue of the copolyester. For example, colorants such as dyes possessing reactive hydroxyl and/or

carboxyl groups, including, but not limited to, blue and red substituted anthraquinones, may be copolymerized into the polymer chain. Colorants and dyes are described in detail in U.S. Patents, 4,521,556, 4,740,581, 4,749,772, 4,749,773, 4,749,774, 4,950,732, 5,384,377, 5,372,864, 5,340,910 and 5,681,918, herein incorporated by reference in their entirety. When dyes are employed as colorants, they may be added to the copolyester reaction process after an ester interchange or direct esterification reaction. Furthermore, when a dye or dye mixture is employed as the toner colorant for the copolyester, it is preferred that the total amount of dye is less than 10 ppm.

Alternatively, inorganic pigments, such as titanium dioxide and cobalt containing materials, may be added to the reaction. Advantageously when a catalyst material contains cobalt, the cobalt may also act as a colorant. Care must be taken to control the level of cobalt in order to avoid opacity and dinginess in the copolyesters of the invention. To control the level of opacity and dinginess, cobalt may be employed in an amount ranging from about 0.0 to 90 ppm.

#### Copolyesters of the Invention

The copolyesters of the invention have an inherent viscosity, I.V., ranging from about 0.36 to 0.58. Preferably the copolyesters of the invention have an I.V. ranging from about 0.38 to about 0.58, more preferably about 0.4 to about 0.53, more preferably about 0.40 to about 0.50 and most preferably about 0.41 to about 0.49. The I.V. of the copolyesters of the invention is determined by measuring the I.V. at 25 °C. using 0.5 g polymer per 100 mL of a solvent consisting of 60% by weight phenol and 40% by weight tetrachloroethane. The basic method of determining the I.V. of a copolyester is set forth in ASTM D-2857-70. The copolyesters produced with the lower I.V. values possess excellent color as they are clearer than previous copolyesters and may accept dyes more easily than higher I.V. copolyesters. Furthermore, low I.V. copolyesters are more easily dyed at lower temperatures and possibly more easily printed than similar higher I.V. copolyesters. Additionally, since the copolyesters of the invention have low I.V. values, the production rates of the copolyesters are quite rapid.

The polymerization of 1,4-cyclohexanedimethanol with ethylene glycol and terephthalic acid may be controlled to form an amorphous polyethylene terephthalate polymer with a glass transition temperature similar to polyethylene terephthalate. As is known in the art, amorphous



polymers generally have higher clarity and are not opaque like many crystalline polymers. Therefore, while some of the 1,4-cyclohexanedimethanol levels employed may form copolyesters having some crystallinity, the superior clarity of amorphous polyesters provides some distinct advantages.

Generally, a lower I.V. copolyester will have a lower extrusion temperature. Hence, copolyesters of the invention may advantageously be melt spun into fibers at a lower temperature. For example a copolyester of the invention with an I.V. of 0.47 may be melt spun at a temperature of approximately 233 °C whereas a similar copolyester with an I.V. of 0.6 to 0.7 generally requires fiber spinning at a temperature of 275-285 °C. Typically, a copolyester of the invention is melt spun at a temperature of less than about 250 °C, in some cases as low as 235 °C, which approaches conditions used to spin polypropylene. These copolyesters can be melt spun through a spinnerette with about 332 holes and a hole size of about 0.55 mm. Generally, the melt spinning pressures will vary from about 1000 psig to 2000 psig.

Typically, the clarity and color (hue) of the copolyesters may be evaluated using a standard spectrophotometer. For example, a suitable spectrophotometer for evaluating the clarity and color of the copolyester is a HunterLab UltraScan which is commercially available from HunterLab of Reston, Virginia. Through the use of a HunterLab UltraScan spectrophotometer, the clarity and color, i.e., yellowness and/or blueness may be quantified. The use of a HunterLab UltraScan spectrophotometer for evaluating and quantifying the color and clarity of a copolyester is described in U.S. Patent 5,681,918, herein incorporated by reference in its entirety. When using the HunterLab UltraScan an L★ value indicates the level of clarity with higher L★ values representing higher levels of clarity. The level of yellowness and/or blueness is quantified as a b★ value with 0.0 representing neutral, whereas values above 0.0 indicate levels of yellowness and values below 0.0 indicate the level of blueness in the copolyester. The copolyesters of the invention typically have an L★ value of more than about 65, generally about 69 to about 72, and a b★ value varying from between about -2.5 to about +2.5, preferably varying from about -1.0 to about +1.0, and more preferably ranging from about -0.5 to about +0.5 and most preferably about 0.0.

### Products Formed from Copolyesters of the Invention

The copolyesters of the invention may be used to form an article of manufacture or be used as an additive, such as a compounding additive concentrate or master batch for another polymer system. In addition, binder fibers and other articles may be formed with the copolyesters that include, but are not limited to, plastics and films, including containers, molded parts, sheeting and extruded films and fibers. The inventive copolyesters may be part of the articles to be formed or may form the entire article.

Conventional additives may be added to the copolyesters of the invention, depending upon the desired end use of the copolyester. Suitable additives for the copolyesters are described in detail in U.S. Patents 5,608,031 and 5,773,554 herein incorporated by reference in its entirety. Typical additives for the copolyesters include pigments, antioxidants, stabilizers, flame retardants, tougheners, epoxy compounds, mold release agents, nucleating agents, free radical stabilizers, lubricants, and other processing agents.

A preferred article of the invention is a fiber. The fiber may be prepared in any desired length known in the art and generally in the form of a filament or staple fiber. Fibers may be made from the copolyesters of the invention through any conventional means available including, but not limited to, melt spinning, melt-blow or extruding the copolyester into a fiber form. Depending upon the end use, any desired denier may be formed with the fibers employing copolyesters of the invention, including fibers having a denier value ranging from microdenier to about 50 denier, preferably up to about 20 denier.

The copolyesters may be used to form binder fibers in any desired configuration known in the art. The copolyesters of the invention are preferably binder fibers having the form of a fibrous structure. A major advantage of binder fibers is that bonded products can be obtained by the mere application by treatment with heat, radio frequencies or ultrasonic frequencies to an unbonded batt of filaments with little or no change in shape. Indeed, the copolyesters of the invention are particularly suited for use as binder fibers as the copolyesters possess a lower I.V. which allows better flow and softening properties at lower temperatures. Hence, improved bonding of the binder fiber is possible at lower temperatures than previously known binder fibers for nonwoven fabrics when employing binder fibers containing the copolyesters of the invention. Indeed, the binder fibers formed from the copolyesters of the invention are particularly suited for

bonding to polyester, acrylic, nylon, glass, cotton and scoured wool. Typically, the binder fibers formed with the copolyesters of the invention will have deniers of about 1.5 to about 20. However, other fibrous forms such as melt blown webs or spun bond many have microdenier sizes.

The binder fibers of the invention may be in the form of unicomponent binder fibers and bicomponent sheaths or other surface segments are formed with copolyesters of the invention having an I.V. of about 0.36 to about 0.58. Shaped binder fibers may be formed with the tops of the cross-sectional legs capped with binder materials during extrusion.

Bicomponent binder fibers may have a sheath/core, side by side, or other configuration known in the art. The process of preparing and bonding a low melt temperature bicomponent binder fiber is described in detail in U.S. Patent 3,589,956, herein incorporated by reference in its entirety. In a bicomponent fiber of the invention, the copolyesters of this invention will be present in amounts of about 10 to about 75 weight % of the bicomponent fiber. The other component may be from a wide range of other polymeric materials including, but not limited to, polyesters such as polyethylene terephthalate or polybutylene terephthalate. Bicomponent binder fibers may be blended with other fibers or used alone to make nonwoven fabrics and high loft battings having various properties. Generally, bicomponent binder fibers contain a polymer having a high melting point to ensure structural integrity during the bonding process and a lower melting or amorphous polymer to bond the matrix in nonwoven fabrics. Alternatively, economics may dictate that a much less expensive core material be used.

Binder fibers from this invention are readily blended with a wide range of other fibers and subsequently heat or energy activated to provide nonwoven fabrics having good integrity and strength. For example, other fibers in the blends could include, but are not limited to, polyester, acrylic, nylon, glass, cellulosic (cotton, pulp based fibers, cellulose ester fibers etc.) and other similar fibers. Incorporation in nonwovens can also aid lamination to other fabrics, films and some metallic surfaces. The amount of binder fiber in the nonwoven blend will generally be in the range of about 5 to about 30 weight %; however, there are instances where 100% binder fibers are used in fabric form.

Another fibrous structure which may be made with the copolyesters of the invention is a composite fiber which may be formed by melt blending a polyolefin or a functionalized

polyolefin with the copolyester of the invention. The melt blended copolyester/polyolefin may be spun as a fiber to form a fibrous structure.

The fibrous structures of the invention are particularly useful for processing into a wide variety of nonwoven, knitted and tufted textiles for a variety of application, but are particularly suitable for the manufacture of bonded, nonwoven and textiles, either quilted or unquilted, which may be actuated by a variety means. They are also suitable for use in making a wide variety of products including, but not limited to, high loft battings, needle punched fabrics, flat nonwovens, hydroentangled fabrics, stitch-bonded fabric (to minimize pilling), wet-laid non-woven fabrics and paper, filter media, face masks, scatter rugs, cotton carpeting, cellulosic insulation, absorbent products, fiberglass composites, pillow fillings, fillings for sleeping bags, cushions, quilts, comforters, coverlets, mattresses, mattress pads, mattress toppers, furniture and auto upholstery, bedspreads, pile fabrics for industrial and apparel uses, blankets, women's robes, sport jackets, car coats, interlinings, outerwear, floor covering materials, tiles, carpets, bath mats footwear, ribbons and molded articles.

Another suitable use for the copolyesters of the invention is as a copolyester carrier material. For example, the copolyester of the invention may be mixed with colorants or additives to form a copolyester carrier material which may then be compounded with another polymer. The copolyester may be blended or mixed by any suitable technology known in the art.

### EXAMPLES

#### Example 1 Low Catalyst, Low I.V. Copolyesters for Binder Fibers

A comparison was made between copolyesters formed with an I.V. of 0.59 and a low I.V. of 0.47. The copolyester formed with the higher I.V. of 0.59 was made using a catalyst system with a high concentration of catalytic materials. In contrast, the copolyesters formed with the low I.V. of 0.47 were formed using a catalyst system having a low concentration of catalytic materials.

A low I.V. copolyester containing about 31 mole % 1,4 cyclohexanedimethanol and about 69 mole % ethylene glycol was prepared from 1,4 cyclohexanedimethanol, ethylene glycol and dimethyl terephthalate. The reaction was conducted with an excess of the glycol component. The reaction proceeded by first conducting an ester interchange reaction step followed by a

polycondensation reaction step. The ester interchange reaction was conducted at a temperature ranging from 190 °C to 240 °C and a pressure of 15 to 40 psig in the presence of a catalyst system containing 16 ppm Ti (as tetraisopropyl titanate) and 46 ppm Mn (as manganese acetate). The product of the ester interchange reaction was subjected to a polycondensation reaction step where the temperature started at from 250 °C to 260 °C and ended at 269 °C to 282 °C. Likewise the pressure for the polycondensation reaction started at 75 to 200 torr and finished at 0.3 to 2.5 torr. Prior to commencing a polycondensation step, less than about 10 ppm of a mixture of blue and red anthraquinone dyes was added to the catalyst system and a catalytic inhibitor comprising Merpol A from Du Pont was added in an amount of about 70 ppm P.

The high I.V. copolyester, I.V. 0.59, was prepared to have the same composition as the low I.V. copolyesters. As with the low I.V. copolyesters, the reaction proceeded by first conducting an ester interchange reaction step followed by a polycondensation reaction step. The ester interchange reaction was conducted at a temperature ranging from 190 °C to 240 °C and a pressure of 15 to 40 psig in the presence of a catalyst system containing 56 ppm Ti (as tetraisopropyl titanate) and 46 ppm Mn (as manganese acetate). The product of the ester interchange reaction was subjected to a polycondensation reaction step where the temperature started at from 250 °C to 260 °C and ended at 275 °C to 285 °C. The pressure for the polycondensation reaction started at 75 to 200 torr and finished at 0.3 to 2.0 torr. The use of a longer reaction time was required to obtain the higher I.V. copolyester. Prior to commencing a polycondensation step, 56 ppm cobalt acetate was added to the catalyst system and a catalytic inhibitor comprising Merpol A from Du Pont was added 79 ppm P.

A HunterLab UltraScan spectrophotometer was employed for evaluating and quantifying the color and clarity of the three copolyesters.

TABLE 1

IV	L★ Color	b★ Color
0.47	69-72	-0.5-+0.5
0.59	64.2	2.7

As evident from Table 1, the lower I.V. copolyesters formed with the low catalyst concentration systems possessed superior clarity and color.

**Example 2** Bond Strengths for Binder Fibers Made with Low and High I.V. Copolyesters

Copolyester pellets having an I.V. of 0.47 and containing about 31 mole % 1,4 cyclohexanedimethanol and about 69 mole % ethylene glycol were prepared from 1,4 cyclohexanedimethanol, ethylene glycol and dimethyl terephthalate under reaction conditions similar to that of example 1. The catalyst system used to form the low I.V. pellets contained 35 ppm Ti (as tetraisopropyl titanate) and 46 ppm Mn (as manganese acetate), 50 ppm cobalt acetate while the catalytic inhibitor comprised Merpol A from Du Pont in an amount of 70 ppm P.

The 0.47 I.V. copolyester pellets were dried in a rotary dryer at 65°C for 4 hours. Unicomponent binder fibers were formed from the low and high I.V. copolyester pellets by melt extruding the pellets into multifilament fibers of 9 denier/filament. The filaments were formed using a spinneret having 332 holes (0.55 mm orifices), a melt temperature of 233°C and a take-up speed of 100 m/m. The copolyester pellets of I.V. 0.59 from example 1, were likewise formed into unicomponent binder fibers, except that the pellets were spun at a melt temperature of 275 °C.

The as-spun fibers were subsequently drafted in a 2-stage process (70°C water, followed by a heated chamber), 3:1 total draft ratio, and stuffer box crimped to 7 crimps/inch and an 88 degree crimp angle. The resulting 3 denier filament fiber was then lubricated with a water-based finish and oven dried.

Both the low I.V. 0.49 and high I.V. 0.59 copolyester unicomponent binder fibers were combined with 75% polyethylene terephthalate fibers to form an 3 oz/yd<sup>2</sup> intimately blended carded nonwoven fabrics. The nonwoven fabrics were activated and subjected to bonding strength testing by bonding the intimately blended nonwoven on a press, with the upper and lower heated plates contacting the nonwoven with pressure. Activation was 30 seconds at temperatures ranging from 200 to 275 °F. One-inch wide strips were used to obtain the Instron tensiles at a 5-inch gauge length. The results of the bond strength tests are presented in detail in Table 2 below.

**TABLE 2**  
**PET/Uni-Component Nonwoven Samples**

Nonwoven Fabric w/Binder Fiber from 0.47 I.V. Copolyester			
Activation Temp. °F	Avg. Break Force, g	Avg. Elongation, %	Avg. Modulus, g
200	333	12.0	12,637
225	820	4.1	61,637
250	2899	15.3	116,625
275	4837	22.6	97,984

Nonwoven Fabric w/Binder Fiber from 0.59 I.V. Copolyester			
Activation Temp. °F	Avg. Break Force, g	Avg. Elongation, %	Avg. Modulus, g
200	35	18.5	481
225	196	5.0	9,273
250	617	6.9	29,340
275	2366	15.4	71,949

Similar testing was also conducted with a coextruded sheath/core bicomponent binder fiber, having a 35% .41 I.V. copolyester binder sheath and a 65% polyethylene terephthalate core having about 4 denier. Similar results were obtained.

**Example 3 Bond Strengths Testing of Binder Fibers**

Unicomponent binder fibers were formed from a terephthalate copolyester containing 31 mole % 1,4 cyclohexanedimethanol, 69% ethylene glycol and a dicarboxylic acid component containing 100 mole % dimethyl terephthalate.

A first unicomponent binder fiber was formed from a first copolyester which was formed in the presence of a catalyst system having a low level of catalytic materials. For the first

copolyester, an ester interchange reaction step occurred in the presence of a catalyst system containing 35 ppm Ti (as tetraioispropyl titanate) and 46 ppm Mn (as manganese acetate). Prior to commencing a polycondensation step, 50 ppm Co (as cobalt acetate) was added to the catalyst system and a catalytic inhibitor comprising Merpol A from Du Pont was added in an amount of 70 ppm P. The first copolyester was formed with an I.V. of 0.47 and possessed a denier of about 3.

A second unicomponent binder fiber was formed from the copolyester pellets of example 1 having an I.V. of 0.47. The 0.47 I.V. copolyester pellets of example 1 were formed in the presence of a lower concentration catalyst system. The second unicomponent binder fiber possessed a denier of about 3.

The first and second unicomponent binder fibers were combined with polyethylene terephthalate fibers having a denier of 6 to form a nonwoven fabric. The binder fiber comprised 25% of the nonwoven fabric with the polyethylene terephthalate fibers comprising the other 75%. The nonwoven web containing the binder fibers activated and subjected to bonding strength testing by the procedures described in Example 2 above, except that the upper and lower plates were gapped to allow touch contact, without any pressure registering on the pressure gauge. The results of the bond strength tests are set forth below in Table 3.

TABLE 3

Nonwoven Fabric w/Binder Fiber from First Copolyester			
Activation Temp. °F	Avg. Break Force, g	Avg. Elongation, %	Avg. Modulus, g
300	2,591	18	31,636
325	2,476	26	17,340

Nonwoven Fabric w/Binder Fiber from Second Copolyester			
Activation Temp. °F	Avg. Break Force, g	Avg. Elongation, %	Avg. Modulus, g
300	2,434	17	45,586
325	2,661	21	27,966



As shown by the above Table 3, the use of differing levels of catalyst materials within the scope of the invention did not appear to significantly effect the binding strength of the binder fibers made with similar intrinsic viscosities.

#### Example 4

Unicomponent binder fibers were formed from copolyesters containing 31 mole % 1,4 cyclohexanedimethanol, 69% ethylene glycol and a dicarboxylic acid component containing 100 mole % dimethyl terephthalate. A first unicomponent binder fiber was made from the low I.V., lower catalyst second copolyester of example 3. A second unicomponent binder fiber was made from the copolyester of example 1 having an I.V. of 0.59. Both the first and second unicomponent binder fibers were made by the process described in example 2. Intimately blended carded nonwoven fabrics were made from the first and second unicomponent binder fibers by the process described in example 2. Bond strength testing was performed similar to that described in example 3. The results of the bonds strength testing are presented below in table 4.

**TABLE 4**

Nonwoven Fabric w/Binder Fiber from 0.47 I.V. Copolyester			
Activation Temp. °F	Avg. Break Force, g	Avg. Elongation, %	Avg. Modulus, g
225	133	7	5,841
250	393	6	15,827
275	883	12	29,362
300	2434	17	45,586
325	2,661	21	27,966

Nonwoven Fabric w/Binder Fiber from 0.59 I.V. Copolyester			
Activation Temp. °F	Avg. Break Force, g	Avg. Elongation, %	Avg. Modulus, g
225	45	20	652
250	219	5	7,947

275	590	12	15,372
300	1,748	22	20,433
325	2,640	29	17,902

As shown by table 4, the binder fibers formed with the lower I.V. of 0.47 possessed higher bond strength at lower activation temperatures.

Example 5 Low Viscosity PET Copolyester Containing 30/70 cis/trans mixture of 1,4-cyclohexanedimethanol.

A polyethylene terephthalate copolyester was formed from a glycol component and a dicarboxylic acid component. The glycol component contained 31 mole % of a 30/70 cis/trans mixture of 1,4-cyclohexanedimethanol, and 69 mole % ethylene glycol. The dicarboxylic acid component comprised 100 mole % dimethyl terephthalate. The polyethylene terephthalate copolyester was prepared by a melt phase polycondensation process using a catalyst system containing 32 ppm Ti, 46 ppm Mn, 50 ppm Co and 70 ppm P. The polyethylene terephthalate copolyester formed had an I.V. of 0.50.

Pellets of this copolyester were dried at 60°C for 2 hours and then melt extruded into multifilament fibers of 9 denier/filament using a spinneret having 332 holes (0.55 mm orifice) at a take-up speed of 1000 m/m, a melt spun temperature of 240°C and an extrusion rate of 43 pounds per hour. A velocity of 145 cubic feet per minute was used to quench the filaments during extrusion. The as-spun fibers were subsequently drafted in a one-stage drawing process using a 68°C water bath. The fibers were stuffer box crimped to provide 7.5 crimps per inch and a crimp angle of 90 degrees using a clapper setting of 9.5 psi with no live steam. The fiber was dried in a relaxed state at 60°C for 2 minutes. The resultant staple fiber was determined to have 3 denier per filament.

Good results were similarly achieved when the copolyester was not dried prior to the spinning operation.

Fibers were also readily produced from PET copolyesters containing 22 mole % CHDM (I.V. 0.40) or 45 mole % CHDM (I.V. 0.49).

**Example 6** Preparation of Nonwoven Web

A 3 denier per filament, unicomponent binder fiber from Example 5 was blended with polyethylene terephthalate staple fibers (2 1/4 denier per filament) to provide a blend containing 20 weight % binder fiber. A 1 - 1/4 oz/yd<sup>2</sup> intimately blended nonwoven web was formed by carding. The nonwoven web was bonded by conveying the web through an infrared oven, followed by hot nipping (80°C). Good machine and cross direction tensile strength and drapeability were obtained.

Good bonding was also obtained by passing the web from the card through an air flow-through oven at 150°C for a two minute dwell time.

Binder fibers from the compositions of this invention were determined to be ultrasonic and radio frequency activatable.

**Example 7** Preparation of a Brightly Colored Nonwoven Web

A 1-1/2 oz/yd<sup>2</sup> nonwoven web fabric was produced similar to Example 6; however, the matrix polyester was colored red. The clear, non-opaque bonds provided by the unicomponent binder fiber from Example 5 minimally affected the brightness of the shade. This is an advantage over isophthalic modified polyethylene terephthalate copolyester binder fibers which generally are more opaque and often contribute to a frosty, hazy looking appearance on dyed goods.

**Example 8** Sheath/Core Bicomponent Fiber

A 50/50 sheath/core bicomponent fiber was made using polyethylene terephthalate homopolymer (I.V. 0.54) as the core and a polyethylene terephthalate copolyester similar to that in Example 5 (I.V. 0.41) as the sheath. The bicomponent fiber was formed as follows: Crystallized, dried pellets of PET were melted in an extruder and fed as the core at a melt temperature of 295°C. Dried pellets of PET copolyester were transported to the feed hopper of the extruder feeding the sheath melt stream. The sheath stream was extruded at a melt temperature of 225°C. The molten streams are coextruded through a spinnerette having a sheath/core hole configuration at metering rates adjusted to produce fibers having a 50% copolyester sheath/50% PET core. A similar 35/65 sheath/core bicomponent fiber was also

produced in filament and staple form. The fibers were drawn with draw roll speeds to produce 4 denier per filament fibers which were then crimped and cut into staple fibers (51 mm long).

These bicomponent binder fibers are useful in making nonwoven fabrics and high loft battings in combinations with polyethylene terephthalate and/or other matrix staple fibers. These binder fibers can also be used in 100% form.

We claim:

1. A binder fiber comprising a copolyester formed from the reaction product of:  
a glycol component with a dicarboxylic acid component,  
wherein the glycol component comprises 1, 4 cyclohexanedimethanol in an amount ranging from 10 to 60 mole % and ethylene glycol in an amount ranging from about 40 to about 90 mole %, wherein at least about 90 mole % of the dicarboxylic acid component is selected from the group consisting of acids, esters or anhydrides of terephthalic acid, naphthalenedicarboxylic acid, 1,4-cyclohexane dicarboxylic acid and mixtures thereof, and wherein the copolyester has an I.V. of between about 0.36 to 0.58.
2. The binder fiber of claim 1, wherein at an activation temperature of less than about 275 °F, the binder fiber possesses superior bonding strength when compared to a binder fiber formed from a copolyester having an I.V. of 0.6 or higher.
3. The binder fiber of claim 1, wherein the binder fiber may be activated by ultrasonic and radio frequencies.
4. The binder fiber of claim 1 wherein the binder fiber has a denier ranging from about 1 to about 20.
5. The binder fiber of claim 1 wherein the binder fiber is a unicomponent binder fiber.
6. The binder fiber of claim 1 wherein the binder fiber is a bicomponent binder fiber.
7. A copolyester comprising the reaction product of:  
a glycol component with a dicarboxylic acid component,  
wherein the glycol component comprises 1, 4 cyclohexanedimethanol in an amount ranging from 10 to 60 mole % and ethylene glycol in an amount ranging from about 40 to about 90 mole %, wherein at least about 90 mole % of the dicarboxylic acid component is selected from the group consisting of acids, esters or anhydrides of terephthalic acid,

napthalenedicarboxylic acid, 1,4-cyclohexane dicarboxylic acid and mixtures thereof, and wherein the copolyester has an I.V. of between about 0.36 to 0.58.

8. A copolyester according to claim 7, wherein the  $L^{\star}$  value is greater than about 65 and the  $b^{\star}$  value ranges from about -2.5 to about +2.5.
9. A copolyester according to claim 7, wherein the dicarboxylic acid component is an ester or mixture of esters of terephthalic acid, napthalenedicarboxylic acid or 1,4-cyclohexane dicarboxylic acid.
10. A copolyester according to claim 7, wherein the copolyester is formed in the presence of a catalyst system comprising about 10 to about 35 ppm Ti, about 30 to about 70 ppm Mn, about 0 to about 90 ppm Co and in the presence of a catalytic inhibitor comprising about 40 to about 90 ppm P based on the weight of the copolyester.
11. A copolyester according to claim 7, further comprising an additional dicarboxylic acid component in an amount of up to 10 mole % of the dicarboxylic acid component, wherein the additional dicarboxylic acid component is selected from the group consisting of aromatic dicarboxylic acids having about 8 to 14 carbon atoms, aliphatic dicarboxylic acids having about 4 to 12 carbon atoms, cycloaliphatic dicarboxylic acids having about 8 to 12 carbon atoms and esters or anhydrides thereof.
12. A copolyester according to claim 7, wherein the glycol component comprises 1, 4 cyclohexanedimethanol in an amount ranging from 20 to 40 mole % and ethylene glycol in an amount ranging from about 60 to about 80 mole %.
13. A copolyester according to claim 7, wherein the glycol component comprises 1, 4 cyclohexanedimethanol in an amount ranging from 25 to 35 mole % and ethylene glycol in an amount ranging from about 65 to about 75 mole %.

14. A copolyester according to claim 7, wherein the glycol component contains diethylene glycol in an amount up to 20 mole%.
15. A copolyester according to claim 7, wherein the I.V. value ranges from about 0.41 to 0.49.
16. A copolyester according to claim 7, wherein the copolyester is formed in the presence of a branching agent.
17. A copolyester according to claim 7, wherein the copolyester is capable of being melt spun into a fiber at a temperature of less than about 270 °C.
18. A copolyester composition comprising the copolyester according to claim 7 and an additive selected from the group consisting of a pigment, a colorant, a stabilizer, an antioxidant, an extrusion aid, a slip agent, carbon black, a nucleating agent, a flame retardant, a filler, a conductive material and mixtures thereof.
19. A copolyester of claim 7, wherein the copolyester is in fibrous form.
20. The copolyester of claim 19, wherein the fibrous form of the copolyester has a denier ranging from 20 to microdenier sizes.
21. A fibrous structure comprising a fiber formed by melt blending a polyolefin or a functionalized polyolefin with the copolyester of claim 7.
22. A copolyester comprising the reaction product of:  
a glycol component with a dicarboxylic acid component,  
wherein the glycol component comprises 1, 4 cyclohexanedimethanol in an amount ranging from 10 to 60 mole % and ethylene glycol in an amount ranging from about 40 to about 90 mole %, wherein at least about 90 mole % of the dicarboxylic acid component is selected

from the group consisting of acids, esters or anhydrides of terephthalic acid, naphthalenedicarboxylic acid, 1,4-cyclohexane dicarboxylic acid and mixtures thereof, wherein the copolyester is formed in the presence of a catalyst system comprising about 10 to about 35 ppm Ti and wherein the copolyester has an I.V. of between about 0.36 to 0.58.

23. A catalyst system for producing a copolyester comprising:  
a catalytic material comprising about 10 to about 35 ppm Ti and about 30 to about 70 ppm Mn;  
a catalytic inhibitor comprising about 40 to about 90 ppm P; and  
an effective amount of a colorant to produce a desired color;  
wherein the total amount of catalytic materials in the catalyst system is less than or equal to about 125 ppm, wherein the amounts of the catalyst system components are based upon the weight of the copolyester product formed with the catalyst system.
24. The catalyst system of claim 23, wherein the total amount of catalytic materials in the catalyst system is less than 100 ppm.
25. The catalyst system of claim 23, wherein the catalyst is substantially free of Sb and Zn catalysts.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US 98/17813

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC6: D01F 6/84, C08G 63/18, C08G 63/83, C08G 63/85  
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC6: C08G, D01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, PAJ, CAPLUS

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	File WPI, Derwent accession no. 96-482315, NIPPON ESTER CO LTD: "Prodn. of co:polyester(s), for binder fibres - comprises polycondensing raw materials in presence of catalyst contg. e.g. cobalt and sulphonic acid cpds. having good colour tone, adhesive property, etc."; JP,A,8245778, 960924 DW 9648	1-6, 17-20, 22-25
A	File WPI, Derwent accession no. 93-121850, TEIJIN LTD: "Composite fibre having good elastic performance and durability - comprises polyester contg. 2 specified segments and poly- ester contg. terephthalic acid and aliphatic alpha, omega diol"; & JP,A,5059616, 930309 DW9315	1-6, 17-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 December 1998

Name and mailing address of the ISA:



European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL-2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. Patent provided by Sughrue  
Fax: (+31-70) 340-3016

Date of mailing of the international search report

02. 02. 1999

Authorized officer

JACK HEDLUND

Midco, PLLC - <http://www.sughrue.com>

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 98/17813

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	File WPI, Derwent accession no. 93-164549, TEIJIN LTD: "Binder polyester for hydrophilic nonwoven cloth prepn. - comprises terephthalic acid, naphthalene di:carboxylic acid, hexa:methylene glycol) and monofunctional polyoxyalkylene glycol"; & JP,A,5097985, 930420 DW9320  --	1-6,17-21
P,A	DE 19715682 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.), 30 October 1997 (30.10.97)  --	7-17
A	US 3962189 A (NICHOLAS C. RUSSIN ET AL), 8 June 1976 (08.06.76)  --	23-25
A	US 5385773 A (CHEUK C. YAU ET AL), 31 January 1995 (31.01.95)  -- -----	7-17,22-25

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

01/12/98

International application No.

PCT/US 98/17813

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19715682 A1	30/10/97	JP 10182803 A	07/07/98
US 3962189 A	08/06/76	CA 1057734 A	03/07/79
		DE 2548630 A	06/05/76
		FR 2289524 A,B	28/05/76
		GB 1522656 A	23/08/78
		JP 51068489 A	14/06/76
		US 4010145 A	01/03/77
US 5385773 A	31/01/95	CA 2158650 A	10/11/94
		CN 1121727 A	01/05/96
		EP 0696296 A	14/02/96
		JP 8509764 T	15/10/96
		WO 9425502 A	10/11/94

JP2003119270

**Title:**  
**COPOLYESTER AND HEAT BONDING FIBER**

**Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a heat bonding fiber excellent in heat bonding properties at a low temperature to a polyethylene terephthalate and other polyester fibers and capable of providing a nonwoven fabric excellent in hue. **SOLUTION:** Starting materials for polymerization comprising an alkylene glycol terephthalate and an oligomer thereof and an alkylene glycol isophthalate and an oligomer thereof are heated in a glycol together with a specific titanium compound and a specific phosphorus compound as catalysts to give a deposit. Using the thus-obtained deposit, a copolyester comprising 50-90 mole% of an ethylene terephthalate unit and 5-50 mole% of an ethylene isophthalate unit, both based on the all recurring units of the copolyester, and having an intrinsic viscosity in the range of 0.35-0.60 is obtained. This copolyester is employed as an adhesive component in a heat bonding fiber.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-119270  
(P2003-119270A)

(43) 公開日 平成15年4月23日 (2003.4.23)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	データベース (参考)
C 0 8 G 63/85		C 0 8 G 63/85	4 J 0 2 9
	63/181	63/181	4 L 0 4 1
D 0 1 F 8/14		D 0 1 F 8/14	B

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2001-319176(P2001-319176)	(71) 出願人	000003001 帝人株式会社 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
(22) 出願日	平成13年10月17日 (2001. 10. 17)	(72) 発明者	塚本 亮二 愛媛県松山市北吉田町7番地 帝人株式会 社松山事業所内
		(72) 発明者	山本 智義 愛媛県松山市北吉田町7番地 帝人株式会 社松山事業所内
		(74) 代理人	10007/263 弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 共重合ポリエステル及び熱接着性繊維

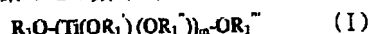
(57) 【要約】

【課題】 ポリエチレンテレフタレートをはじめとするポリエステル繊維に対する低温での熱接着性に優れ、かつ色相に優れた不織布を提供することのできる熱接着性繊維を提供すること。

【解決手段】 テレフタル酸のアルキレングリコールエステル及びその低重合体とイソフタル酸のアルキレングリコールエステル及びその低重合体とを重合出発原料とし、触媒として特定のチタン化合物と特定のリン化合物とをグリコール中で加熱することにより得られた析出物を用いて、該共重合ポリエステルの全繰返し単位を基準として、50～90モル%をエチレンテレフタレート単位が占め、5～50モル%をエチレンイソフタレート単位が占め、固有粘度が0.35～0.60の範囲である共重合ポリエステルの得た後、これを熱接着性繊維における接着成分とする。

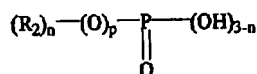
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 テレフタル酸のアルキレングリコールエステル及び又はその低重合体とイソフタル酸のアルキレングリコールエステル及び又はその低重合体とを重合出発原料とし、触媒の存在下に重縮合して共重合ポリエステルポリマーを得るに際し、該触媒として、下記式(I)で表されるチタン化合物と下記式(II)で表されるリン化合物とを、チタン元素のモル数に対するリン元素のモル数(P/Ti)が1～



(式中、 $R_1, R_1^*, R_1^*$ は2～10個の炭素原子を有するアルキル基を表し、 $R_1, R_1^*, R_1^*$ は互いに同一であっても異なってもどちらでもよい、 $m$ は1～3の整数を表す。)

## 【化2】



(II)

(式中、 $R_2$ は炭素数2～18のアルキル基、又は炭素数6～20のアリール基であり、 $p$ は0又は1であって、 $p$ が1の時は $n$ は1、 $p$ が0の時は $n$ は1又は2である。)

【請求項2】 式(II)中の $p$ の数値が0であるリン化合物を用いる、請求項1記載の共重合ポリエステルの製造方法。

【請求項3】 リン化合物がモノアリールホスホン酸である請求項2記載の共重合ポリエステルの製造方法。

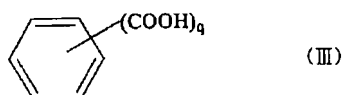
【請求項4】 式(II)中の $p$ の数値が1であるリン化合物を用いる、請求項1記載の共重合ポリエステルの製造方法。

【請求項5】 リン化合物がモノアルキルホスフェートである、請求項4記載の共重合ポリエステルの製造方法。

【請求項6】 前記式(I)のチタン化合物が、チタンテトラアルコキシド類、オクタアルキルトリチタネート類、及びヘキサアルキルジチタネート類から選ばれるポリエステル製造用触媒を用いる、請求項1記載の共重合ポリエステルの製造方法。

【請求項7】 前記式(I)のチタン化合物を予め下記一般式(III)の多価カルボン酸及び/又はその酸無水物と反応モル比(2:1)～(2:5)の範囲の組成で反応せしめた後、前記式(II)のリン化合物と反応させる、請求項1記載の共重合ポリエステルの製造方法。

## 【化3】



(上記式中、 $q$ は2～4の整数を表す)

4となる範囲とし、グリコール中で加熱することにより得られた析出物を用いて、該共重合ポリエステルの全繰返し単位を基準として、50～90モル%をエチレンテレフタレート単位が占め、5～50モル%をエチレンイソフタレート単位が占め、固有粘度が0.35～0.60の範囲である共重合ポリエステルを得ることを特徴とする、共重合ポリエステルの製造方法。

## 【化1】

【請求項8】 請求項1記載の方法によって得られた、含有チタン元素量が全ジカルボン酸成分に対し2～40ミリモル%の範囲にある、共重合ポリエステル。

【請求項9】 請求項8記載の共重合ポリエステルが少なくともその表面に露出するように配してなる熱接着性繊維。

【請求項10】 熱接着性繊維が、芯成分にポリエチレンテレフタレート系ポリエステルを配し、鞘成分に共重合ポリエステルを配した芯鞘型複合繊維である、請求項9記載の熱接着性繊維。

【請求項11】 熱接着性繊維が、芯成分にポリトリメチレンテレフタレート系ポリエステルを配し、鞘成分に共重合ポリエステルを配した芯鞘型複合繊維である、請求項9記載の熱接着性繊維。

【請求項12】 熱接着性繊維が、芯成分にポリブチレンテレフタレート系ポリエステルを配し、鞘成分に共重合ポリエステルを配した芯鞘型複合繊維である、請求項9記載の熱接着性繊維。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は共重合ポリエステル及び熱接着性繊維に関し、さらに詳しくは、特定のチタン化合物及びリン化合物を含むポリエステル製造用触媒を用いて得られる、色調に優れた共重合ポリエステル及び熱接着性繊維に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、不織布用途においては、その構成繊維としてポリエステル繊維が用いられる割合が大き

なってきたことに伴い、該ポリエステル繊維との熱接着性が良好なポリエステル系ポリマーを熱接着成分とする熱接着性繊維が望まれるようになってきている。

【0003】さらに、不織布等の製造においては、生産効率、省エネルギーの観点から、100～150℃の比較的低温で且つ短時間の熱処理で接着させる方法が多く用いられているため、特に低温で接着性の良好なポリエステル系熱接着性繊維が望まれている。

【0004】このようなポリエステル系ポリマーを重合する際に、重縮合反応段階で使用する触媒の種類によって、反応速度および得られるポリエステルの品質が大きく左右されることはよく知られている。ポリエチレンテレフタレート（PET）の重縮合触媒としては、アンチモン化合物が、優れた重縮合触媒性能を有し、かつ、色調の良好なポリエステルが得られるなどの理由から最も広く使用されている。

【0005】しかしながら、アンチモン化合物を重縮合触媒として使用した場合、ポリエステルの長時間にわたって連続的に溶融紡糸すると、口金孔周辺に異物（以下、単に口金異物と称することがある。）が付着堆積し、これが原因となって工程が不安定になる問題がある。他、得られる繊維もアンチモン特有の黒ずんだ色相となる問題があり、さらに最終的に得られる不織布を食品用途に用いるなどには微量ではあるがアンチモンが溶出してくるという問題があった。

【0006】該アンチモン化合物以外の重縮合触媒として、チタンテトラブトキシドのようなチタン化合物を用いることも提案されているが、このようなチタン化合物を使用した場合、上記のような、口金異物堆積に起因する成形性の問題は解決できるが、得られたポリエステル自身が黄色く着色されており、また、溶融熱安定性も不良であるという新たな問題が発生する。

【0007】上記着色問題を解決するために、コバルト化合物をポリエステルの添加して黄味を抑えることが一般的に行われている。確かにコバルト化合物を添加することによってポリエステルの色調（b値）は改善することができるが、コバルト化合物を添加することによってポリエステルの溶融熱安定性が低下し、ポリマーの分解も起こりやすくなるという問題がある。

【0008】また、他のチタン化合物として、特公昭48-2229号公報には水酸化チタンを、また特公昭47-26597号公報にはα-チタン酸を、それぞれポリエステル製造用触媒として使用することが開示されている。しかしながら、前者の方法では水酸化チタンの粉

末化が容易でなく、一方、後者の方法ではα-チタン酸が変質し易いため、その保存、取り扱いが容易でなく、したがっていずれも工業的に採用するには適当ではなく、さらに、良好な色調（b値）のポリマーを得ることも困難である。

【0009】また、特公昭59-46258号公報にはチタン化合物とトリメリット酸とを反応させて得られた生成物を、また特開昭58-38722号公報にはチタン化合物と亜リン酸エステルとを反応させて得られた生成物を、それぞれポリエステル製造用触媒として使用することが開示されている。確かに、この方法によれば、ポリエステルの溶融熱安定性はある程度向上しているものの、得られるポリマーの色調が十分なものではなく、したがってポリマー色調のさらなる改善が望まれている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ポリエチレンテレフタレートをはじめとするポリエステル繊維に対する低温での熱接着性に優れ、かつアンチモンを含まず色相に優れた不織布を提供することのできる熱接着性繊維を提供することにある。

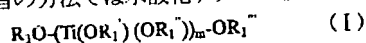
【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の目的を達成すべく前述の従来技術に鑑み鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。

【0012】すなわち、本発明の目的は、テレフタル酸のアルキレングリコールエステル及びその低重合体とイソフタル酸のアルキレングリコールエステル及びその低重合体とを重合出発原料とし、触媒の存在下に重縮合して共重合ポリエステルポリマーを得るに際し、該触媒として、下記式（I）で表されるチタン化合物と下記式（II）で表されるリン化合物とを、チタン元素のモル数に対するリン元素のモル数（P/Ti）が1～4となる範囲とし、グリコール中で加熱することにより得られた析出物を用いて、該共重合ポリエステルの全繰返し単位を基準として、50～90モル%をエチレンテレフタレート単位が占め、5～50モル%をエチレンイソフタレート単位が占め、固有粘度が0.35～0.60の範囲である共重合ポリエステルの製造方法によって達成される。

【0013】

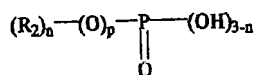
【化4】



（式中、 $R_1, R_1', R_1'', R_1'''$ は2～10個の炭素原子を有するアルキル基を表し、 $R_1, R_1', R_1'', R_1'''$ は互いに同一であっても異なってもどちらでもよい。mは1～3の整数を表す。）

【0014】

【化5】



(II)

(式中、 $R_2$ は炭素数2～18のアルキル基、又は炭素数6～20のアリール基であり、 $p$ は0又は1であって、 $p$ が1の時は $n$ は1、 $p$ が0の時は $n$ は1又は2である。)

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

【0016】本発明の共重合ポリエステルは、該ポリエステルを構成する全ジカルボン酸成分を基準として、テレフタル酸成分が50～90モル%占めていることが必要である。該テレフタル酸成分が50モル%未満であると、得られるポリマーや繊維が融着、膠着を起こしやすくなる。一方、90モル%を越えると風合いが硬くなる他、接着性も低下する。

【0017】また、共重合ポリエステルを構成する全ジカルボン酸成分を基準としてイソフタル酸成分が5モル%未満であると、熱接着性が低下し好ましくない。また、50モル%を越えると、コスト的に不利となる他、共重合ポリエステルチップ、さらには得られる熱接着性繊維の製造時における融着が起こりやすくなる。該イソフタル酸成分は7モル%以上50モル%以下であることが好ましく14モル%以上45モル%以下であることがさらに好ましい。

【0018】さらに、本発明の共重合ポリエステルは、該共重合ポリエステルを構成する全グリコール成分を基準としてエチレングリコール成分が90モル%以上占めていることが必要である。該エチレングリコール成分が90モル%未満であると、コスト的に高くなり好ましくない。該エチレングリコール成分の好ましい範囲は95モル%以上である。

【0019】本発明の共重合ポリエステルの固有粘度（オルトクロロフェノール溶媒中35℃で測定）は、0.35～0.60の範囲にあることが必要である。該固有粘度が0.35より低いと、共重合ポリエステルの機械的特性が低下するので、最終的に得られる不織布等の熱接着処理製品における、融着部分の強度が不十分なものとなる。また、0.60よりも高いと、ポリマーの流動性が低下して、熱接着性能が低下する傾向がある。該共重合ポリエステルの固有粘度は0.40～0.60の範囲が好ましく、0.50～0.60の範囲がさらに好ましい。

【0020】本発明の共重合ポリエステルはその特性を損なわない範囲、好ましくは5モル%以下の範囲でテレフタル酸成分、イソフタル酸成分、エチレングリコール成分以外の成分を共重合していても良く、例えばナフタレンジカルボン酸、オルトフタル酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニル

スルホンジカルボン酸、ベンゾフェノンジカルボン酸、フェニルインダンジカルボン酸、5-スルホキシソフタル酸金属塩、5-スルホキシソフタル酸ホスホニウム塩等の芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、ヘプタン二酸、オクタン二酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、ジクロヘキサジメチレンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、オクタメチレングリコール、デカメチレングリコール、ネオペンチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等の脂肪族グリコール、シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール等の脂環式グリコール、*o*-キシリレングリコール、*m*-キシリレングリコール、*p*-キシリレングリコール、1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシエトキシ)ベンゼン、4,4'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ビフェニル、4,4'-ビス(2-ヒドロキシエトキシエトキシ)ビフェニル、2,2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシエトキシ)フェニル]プロパン、1,3-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,3-ビス(2-ヒドロキシエトキシエトキシ)ベンゼン、1,2-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,2-ビス(2-ヒドロキシエトキシエトキシ)ベンゼン、4,4'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ジフェニルスルホン、4,4'-ビス(2-ヒドロキシエトキシエトキシ)ジフェニルスルホン等の芳香族グリコール、ヒドロキノン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、レゾルシン、カテコール、ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシビフェニル、ジヒドロキシジフェニルスルホン等のジフェノール類等が挙げられる。これらは1種を単独で用いても2種以上を併用してもどちらでも良い。

【0021】本発明で用いられる共重合ポリエステル中には、必要に応じて少量の添加剤、例えば滑剤、顔料、染料、酸化防止剤、固相重合促進剤、蛍光増白剤、帯電防止剤、抗菌剤、紫外線吸収剤、光安定剤、熱安定剤、遮光剤、艶消剤等を含んでもよい。

【0022】本発明の共重合ポリエステルは下記一般式

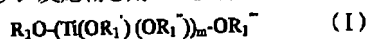


(I) で表されるチタン化合物と下記一般式 (II) で表されるリン化合物とをチタン元素のモル数に対するリン元素のモル数 (P/Ti) が 1~4 となる範囲の組成で反応せしめたチタン/リン反応物を用いて重合されて

いる必要がある。

【0023】

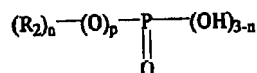
【化6】



(式中、 $R_1, R_1', R_1'', R_1'''$  は 2~10 個の炭素原子を有するアルキル基を表し、 $R_1, R_1', R_1'', R_1'''$  は互いに同一であっても異なってもどちらでもよい、 $m$  は 1~3 の整数を表す。)

【0024】

【化7】



(式中、 $R_2$  は炭素数 2~18 のアルキル基、又は炭素数 6~20 のアリール基であり、 $p$  は 0 又は 1 であって、 $p$  が 1 の時は  $n$  は 1、 $p$  が 0 の時は  $n$  は 1 又は 2 である。)

【0025】ここでチタン元素のモル数に対するリン元素のモル数 (P/Ti) が 1 より小さい場合、得られるポリエステルの色調が、不良になり、かつその耐熱性が低下することがあり好ましくなく、4 より大きい場合、ポリエステル生成反応に対する触媒活性が不十分になり好ましくない。チタン元素のモル数に対するリン元素のモル数 (P/Ti) は 1.2~3.5 の範囲が好ましく、1.5~3.0 の範囲がさらに好ましい。

【0026】また、チタン化合物成分 (I) とリン化合物成分 (II) との触媒調製は、エチレングリコール中で加熱反応されている必要があるが、反応方法としては例えばリン化合物 (II) からなる成分とエチレングリコールとを混合して、リン化合物成分の一部又は全部を溶媒中に溶解し、この混合液にチタン化合物成分 (I) を滴下し、反応系を 0℃~200℃の温度に 30 分間以上、好ましくは 60~150℃の温度に 40~90 分間、加熱することによって行われる。この反応において、反応圧力については格別の制限はなく、通常常圧下で行われる。

【0027】ここで上記式 (I) で表されるチタン化合物としては例えば、チタンテトラブトキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラプロポキシド、チタンテトラエトキシドなどのチタンテトラアルコキシドや、オクタアルキルトリチタネート、ヘキサアルキルジチタネート、アルキルチタネート、酢酸チタン等を挙げることができる。

【0028】また上記式 (II) で表されるリン化合物としては式中の  $p$  が 0 の場合は、例えば、フェニルホスホン酸、メチルホスホン酸、エチルホスホン酸、プロピルホスホン酸、イソプロピルホスホン酸、ブチルホスホン酸、トリルホスホン酸、キシリルホスホン酸、ビフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アントリルホスホン酸、2-カルボキシフェニルホスホン酸、3-カル

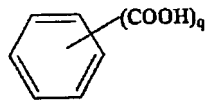
ボキシフェニルホスホン酸、4-カルボキシフェニルホスホン酸、2,3-ジカルボキシフェニルホスホン酸、2,4-ジカルボキシフェニルホスホン酸、2,5-ジカルボキシフェニルホスホン酸、2,6-ジカルボキシフェニルホスホン酸、3,4-ジカルボキシフェニルホスホン酸、3,5-ジカルボキシフェニルホスホン酸、2,3,4-トリカルボキシフェニルホスホン酸、2,3,5-トリカルボキシフェニルホスホン酸、2,3,6-トリカルボキシフェニルホスホン酸、2,4,5-トリカルボキシフェニルホスホン酸、2,4,6-トリカルボキシフェニルホスホン酸等を挙げることができるが、中でもモノアリールホスホン酸が好ましい。

【0029】また、 $p$  が 1 の場合は例えば、モノメチルホスフェート、モノエチルホスフェート、モノトリメチルホスフェート、モノ- $n$ -ブチルホスフェート、モノヘキシルホスフェート、モノヘプチルホスフェート、モノニルホスフェート、モノデシルホスフェート、モノドデシルホスフェート、モノフェニルホスフェート、モノベンジルホスフェート、モノ(4-ドデシル)フェニルホスフェート、モノ(4-メチルフェニル)ホスフェート、モノ(4-エチルフェニル)ホスフェート、モノ(4-プロピルフェニル)ホスフェート、モノ(4-ドデシルフェニル)ホスフェート、モノトリルホスフェート、モノキシリルホスフェート、モノビフェニルホスフェート、モノナフチルホスフェート、モノアントリルホスフェート等が挙げられる。

【0030】上記式 (I) で表されるチタン化合物は予め下記式 (III) の多価カルボン酸及び/又はその無水物と反応させて使用する方法も好ましく用いられる。その場合、チタン化合物と多価カルボン酸及び/又はその無水物の反応モル比は (2:1)~(2:5) の範囲が好ましい。特に好ましい範囲は (1:1)~(1:2) である。

【0031】

【化8】



(Ⅲ)

(上記式中、qは2～4の整数を表す)

【0032】本発明の共重合ポリエステルに含まれるチタン元素量は全ジカルボン酸成分に対し2～40ミリモル%の範囲にあるようにすることが好ましい。チタン元素量が2ミリモル%未満の場合は重合反応が遅くなり、40ミリモル%を超える場合は得られるポリエステルの色調が、不良になり、かつその耐熱性が低下することがあり好ましくない。チタン元素量は5～35ミリモル%の範囲が好ましく、10～30ミリモル%の範囲がさらに好ましい。

【0033】本発明の熱接着性繊維は、ポリエチレンテレフタレート系ポリエステル、ポリブチレンテレフタレート系ポリエステルあるいはポリトリメチレンテレフタレート系ポリエステルからなる群から選ばれた少なくとも一種のポリエステルと上記共重合ポリエステルとからなる複合繊維であることが好ましい。

【0034】ここで、ポリエチレンテレフタレート系ポリエステルとは、該ポリエステルの全繰返し単位を基準として、エチレンテレフタレート繰返し単位が90モル%以上、好ましくは95モル%以上、ポリトリメチレンテレフタレート系ポリエステルとは、該ポリエステルの全繰返し単位を基準として、トリメチレンテレフタレート繰返し単位が90モル%以上、好ましくは95モル%以上、ポリブチレンテレフタレート系ポリエステルとは、該ポリエステルの全繰返し単位を基準として、ブチレンテレフタレート繰返し単位が、90モル%以上、好ましくは95モル%以上を占めるポリエステルを夫々いう。これらポリエステル中にはそのポリエステル自身の特性を損なわない範囲で別の共重合成分が共重合されていても良い。

【0035】本発明の熱接着性繊維に使用するポリエチレンテレフタレート系ポリエステル、ポリトリメチレンテレフタレート系ポリエステル、ポリブチレンテレフタレート系ポリエステルについてもチタン触媒で重合されていることが好ましく、特にポリエチレンテレフタレート系ポリエステルについては、上述した本発明の熱接着繊維用ポリエステルに使用されるチタン化合物を用いて製造することが好ましい。

【0036】本発明の熱接着性繊維に使用するポリエチレンテレフタレート系ポリエステル、ポリトリメチレンテレフタレート系ポリエステル、ポリブチレンテレフタレート系ポリエステルの固有粘度は通常繊維やフィルム、ボトル等の成形品に使用される0.50～1.00のものが用いられる。

【0037】本発明の熱接着性繊維において、接着成分として配される共重合ポリエステルは、少なくとも該複合繊維表面に露出する必要がある、該表面の40%以上を占めているように露出していることが好ましい。共重合ポリエテルが複合繊維表面に露出していない場合には、接着効果が得られないので不適当である。なお、複合繊維の任意の横断面における共重合ポリエステルの面積率は、好ましくは10～70%、より好ましくは30～70%、特に好ましくは30～50%である。

【0038】このような複合形態を持つ複合繊維としては、芯鞘型複合繊維、偏芯鞘型複合繊維、サイドバイサイド型複合繊維等の形態を採り得ることができる。芯鞘型複合繊維の場合、共重合ポリエステルの鞘成分として配し、ポリエチレンテレフタレート系ポリエステル、ポリブチレンテレフタレート系ポリエステル、あるいはポリトリメチレンテレフタレート系ポリエステルのいずれかを芯成分として配した芯鞘型複合繊維が特に好ましい。また、芯鞘型複合繊維の場合で共重合ポリエステルの芯成分に用いる場合は、偏芯型とし該芯成分が繊維表面に少なくとも露出するように配する必要がある。さらに、サイドバイサイド型複合繊維としても好ましく使用することが出来る。

【0039】本発明の熱接着性繊維は、この熱接着性繊維のみの集合体とした後、不織布となしてもよいが、通常は、該熱接着性繊維を10重量%以上含む他繊維との混合繊維集合体とした後、不織布として用いられる。

【0040】本発明の熱接着性繊維は、ポリエステル繊維を熱接着させて不織布を製造する際に使用するのに適しているが、その他の熱接着用途、例えば、クッション材料、詰め綿等にも広く用いることができる。

【0041】

【実施例】以下、実施例を挙げてさらに具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお実施例中の部は重量部を示す。また各種特性は下記の方法により評価した。

(1) 固有粘度：オルトクロルフェノールを溶媒として35℃で測定し、その相対粘度から常法により求めた。

(2) 色調(L値及びb値)：ポリマー試料を290℃、真空下で10分間熔融し、これをアルミニウム板上で厚さ3.0±1.0mmのプレートに成形後ただちに氷水中で急冷し、該プレートを160℃、1時間乾燥結晶化処理後、色差計調整用の白色標準プレート上に置き、プレート表面のハンターL値及びb値を、ミノルタ社製ハンター型色差計CR-200を用いて測定した。L値は明度を示し、その数値が大きいほど明度が高いことを示し、b値はその値が大きいほど黄褐色の度合いが大きいことを示す。

(3) 金属元素含有量：リガク社製蛍光X線測定装置3270を用いて測定した。

(4) 接着強度：JIS L1096記載の方法に準拠

して、つかみ間隔10cm、伸長速度20cm/分にて引張破断力を測定した。接着強度は、引張破断力を試験片重量で除した値とした。

【0042】[参考例1] エチレングリコール131重量部中にフェニルホスホン酸3.6重量部を120℃に10分間加熱して溶解した。このエチレングリコール溶液134.5重量部に、さらにエチレングリコール40重量部を加えた後、これにチタンテトラブトキシド3.8重量部を溶解させた。得られた反応系を120℃で60分間攪拌し、チタン化合物とフェニルホスホン酸とを反応させ、反応生成物を含む触媒の白色スラリーを得た。この触媒スラリーのチタン含量は0.3重量%であった。

【0043】[参考例2] エチレングリコール2.5重量部に無水トリメリット酸0.8重量部を溶解し、この溶液にチタンテトラブトキシド0.7重量部（無水トリメリット酸のモル量を基準として0.5モル%）を滴下し、この反応系を空气中、常圧下、80℃に60分間保持してチタンテトラブトキシドと無水トリメリット酸とを反応させ、反応生成物を熟成させた。その後反応系を常温に冷却し、これにアセトン15重量部を加え、析出物をNo. 5ろ紙で濾過し、採取し、これを100℃の温度で2時間乾燥した。得られた反応生成物のチタン含有量は11.2重量%であった。

【0044】次に、エチレングリコール131重量部中にフェニルホスホン酸3.6重量部を120℃に10分間加熱して溶解した。このエチレングリコール溶液134.5重量部に、さらにエチレングリコール40重量部を加えた後、これに上記チタン化合物5.0重量部を溶解させた。得られた反応系を120℃で60分間攪拌し、チタン化合物とフェニルホスホン酸とを反応させ、反応生成物を含む触媒の白色スラリーを得た。この触媒スラリーのチタン含量は0.3重量%であった。

【0045】[参考例3] エチレングリコール131重量部中にモノ-n-ブチルホスフェート3.5重量部を120℃に10分間加熱して溶解した。このエチレングリコール溶液134.5重量部に、さらにエチレングリコール40重量部を加えた後、これにチタンテトラブトキシド3.8重量部を溶解させた。得られた反応系を120℃で60分間攪拌し、チタン化合物とモノ-n-ブチルホスフェートとを反応させ、反応生成物を含む触媒の白色スラリーを得た。この触媒スラリーのチタン含量は0.3重量%であった。

【0046】[参考例4] エチレングリコール2.5重量部に無水トリメリット酸0.8重量部を溶解し、この溶液にチタンテトラブトキシド0.7重量部（後記ポリエステルに用いられる無水トリメリット酸のモル量を基準として0.5モル%）を滴下し、この反応系を空气中、常圧下、80℃に60分間保持してチタンテトラブトキシドと無水トリメリット酸とを反応させ、反

生成物を熟成させた。その後反応系を常温に冷却し、これにアセトン15重量部を加え、析出物をNo. 5ろ紙で濾過し、採取し、これを100℃の温度で2時間乾燥した。得られた反応生成物のチタン含有量は11.2重量%であった。

【0047】次に、エチレングリコール131重量部中にモノ-n-ブチルホスフェート3.5重量部を120℃に10分間加熱して溶解した。このエチレングリコール溶液134.5重量部に、さらにエチレングリコール40重量部を加えた後、これに上記チタン化合物5.0重量部を溶解させた。得られた反応系を120℃で60分間攪拌し、チタン化合物とモノ-n-ブチルホスフェートとを反応させ、反応生成物を含む触媒の白色スラリーを得た。この触媒スラリーのチタン含量は0.3重量%であった。

【0048】[実施例1] テレフタル酸60部、イソフタル酸40部、エチレングリコール45部を240℃においてエステル化反応させ、次いで得られた反応生成物を精留塔付き重縮合用フラスコへ入れ、20%の酸化チタンエチレングリコールスラリーを1.7部、重縮合触媒として参考例1で製造したスラリー1.92重量部（テレフタル酸とイソフタル酸との合計量を基準として、チタン原子量換算で20ミリモル%）及び整色剤としてテラゾールブルー0.0001重量部を加え、得られた反応系を温度285℃、30Paの高真空下で重縮合反応を行い、常法に従いチップ化した。得られたポリマーの固有粘度は0.570であった。結果を表1に示す。

【0049】[実施例2～4、比較例1] 実施例1において、触媒を表1記載のとおりに変更したこと以外は実施例1と同様に行った。

【0050】[参考例5] 実施例1において、イソフタル酸を用いることなく、テレフタル酸を100部使用したこと以外は同様の操作を行って、固有粘度0.62のポリエチレンテレフタレートを得た。

【0051】[実施例5] 実施例1の操作で得られた共重合ポリエステルを鞘成分とし、参考例5で製造したポリエチレンテレフタレートを芯成分として、鞘/芯=50/50（重量比）で芯鞘型複合紡糸口金から溶融吐出し、800m/分の速度で引き取った。この際、鞘成分の溶融温度は240℃、芯成分の溶融温度は280℃とした。

【0052】得られた未延伸糸を延伸温度60℃、延伸倍率3.0倍で延伸し、さらに撓縮率10%の撓縮を与えた。次いで、得られた撓縮糸条を51mmの長さに切断して、5d texの熱接着性繊維を得た。

【0053】繊維の横断面における共重合ポリエステルの面積率は、50%であり、紡糸、延伸中に繊維間の膠着はなく、安定に製造することができた。

【0054】この熱接着性繊維20重量部と、カット長

51mmのポリエチレンテレフタレート短繊維80重量部とを混綿し、130℃で接着熱処理して、不織布を得た。不織布製造中に熱接着性繊維が装置に粘着することはなく、工程性は良好であった。また、得られた不織布の接着強度は195N/gであった。

【0055】[実施例6] 鞘の熱接着性ポリエステルを実施例4で得られたポリエステルにしたこと以外は実施例5と同様に行った。不織布製造中に熱接着性繊維が装置に粘着することなく、工程性は良好であった。また、得られた不織布の接着強度は200N/gであった。

【0056】[実施例7] 芯のポリエステルをポリブチ

レンテレフタレートにしたこと以外は実施例5と同様に行った。不織布製造中に熱接着性繊維が装置に粘着することなく、工程性は良好であった。また、得られた不織布の接着強度は165N/gであった。

【0057】[実施例8] 芯のポリエステルをポリトリメチレンテレフタレートにしたこと以外は実施例5と同様に行った。不織布製造中に熱接着性繊維が装置に粘着することなく、工程性は良好であった。また、得られた不織布の接着強度は180N/gであった。

【0058】

【表1】

	添加 触媒量		固有粘度	色 相		金属分析
	種類	量 (mol%)		L	b	
実施例1	参考例1	20	0.570	77.7	4.4	0
実施例2	参考例2	20	0.572	77.2	4.7	0
実施例3	参考例3	20	0.571	77.4	4.6	0
実施例4	参考例4	20	0.575	77.9	4.8	0
比較例1	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	0.577	72.5	4.3	240

【0059】

【発明の効果】本発明の共重合ポリエステルは色相が良好で、得られた繊維はポリエチレンテレフタレートをは

じめとするポリエステル繊維に対する低温での熱接着性能が優れていると同時に、得られる不織布の風合いにも優れた幅広い不織布用途に有用に用いることが出来る。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J029 AA03 AB04 AC02 AD01 AE02  
BA03 CB05A CB06A HA01  
HB01 HB02 JB131 JC571  
JC581 JC591 JC751 JF321  
KB02 KE02 KE03  
4L041 AA20 BA02 BA05 BA21 BA49  
BD03 BD11 CA06 CA07 CA12  
CA62 DD05 EE01

**JP2003150655**

**Title:**

**BUILDING PLAN PROPOSING SYSTEM, PROPOSING METHOD FOR  
BUILDING PLAN AND BUILDING PLAN PROPOSING DEVICE**

**Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a building plan proposing system giving a support so as to propose an optimum building plan corresponding to a demand of a customer. **SOLUTION:** The building plan proposing system is provided with an information input means 2 for inputting basic information and demand information of the customer required for building plan computation, a site zoning computation means B for computing one or more of site zoning from the basic information and the demand information, an intra-building zoning computation means D for computing one or more of intra-building zoning from the basic information and the demand information on the basis of the site zoning, an intra-building layout computation means F for computing one or more intra-building layouts from the intra-building zoning, the basic information and the demand information, and a building plan computation means H for computing one or more building plans from the intra-building layouts, the basic information and the demand information.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-150655  
(P2003-150655A)

(43) 公開日 平成15年5月23日 (2003.5.23)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

G 0 6 F 17/50

識別記号

6 3 4

F I

C 0 6 F 17/50

データベース\* (参考)

6 3 4 C 5 B 0 4 6

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 40 頁)

(21) 出願番号 特願2002-58938(P2002-58938)  
(22) 出願日 平成14年3月5日(2002.3.5)  
(31) 優先権主張番号 特願2001-259866(P2001-259866)  
(32) 優先日 平成13年8月29日(2001.8.29)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

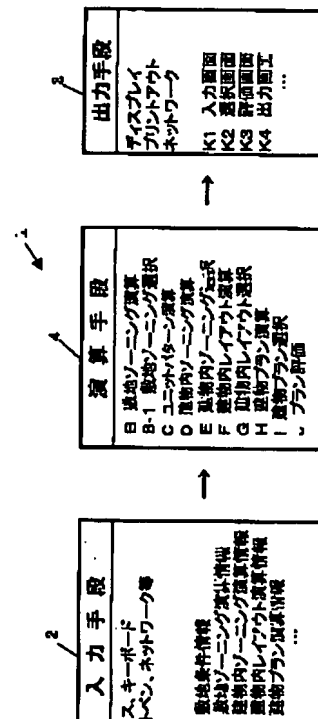
(71) 出願人 000002174  
積水化学工業株式会社  
大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号  
(72) 発明者 前 泰弘  
茨城県つくば市和台32 積水化学工業株式  
会社内  
Fターム(参考) 5B046 AA03 DA02 HA05

(54) 【発明の名称】 建物プラン提案システム、建物プランの提案方法及び建物プラン提案装置

(57) 【要約】

【課題】顧客の要望に応じた最適建物プランの提案が行えるように支援する建物プラン提案システムを提供すること。

【解決手段】 建物プラン演算に必要な顧客の基本情報及び要望情報を入力する情報入力手段2と、基本情報及び要望情報から1又はそれ以上の敷地ゾーニングを演算する敷地ゾーニング演算手段Bと、敷地ゾーニングに基づき基本情報及び要望情報から1又はそれ以上の建物内ゾーニングを演算する建物内ゾーニング演算手段Dと、建物内ゾーニングと基本情報及び要望情報から1又はそれ以上の建物内レイアウトを演算する建物内レイアウト演算手段Fと、建物内レイアウトと基本情報及び要望情報から1又はそれ以上の建物プランを演算する建物プラン演算手段Hとを備えている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 建物プラン演算に必要な顧客の基本情報及び要望情報を入力する情報入力手段と、前記基本情報及び要望情報から1又はそれ以上の敷地ゾーニングを演算する敷地ゾーニング演算手段と、前記敷地ゾーニングに基づき前記基本情報及び要望情報から1又はそれ以上の建物内ゾーニングを演算する建物内ゾーニング演算手段と、前記建物内ゾーニングと前記基本情報及び要望情報から1又はそれ以上の建物内レイアウトを演算する建物内レイアウト演算手段と、前記建物内レイアウトと前記基本情報及び要望情報から1又はそれ以上の建物プランを演算する建物プラン演算手段と、を備えた建物プラン提案システム。

【請求項2】 前記敷地ゾーニング演算手段と前記建物内ゾーニング演算手段との間に、前記敷地ゾーニングに基づき前記基本情報及び要望情報から建物ユニットのユニットパターン又はユニット建物の外形を演算するユニット建物演算手段を備えていることを特徴とする請求項1記載の建物プラン提案システム。

【請求項3】 前記敷地ゾーニング演算手段により演算した敷地ゾーニングと、前記建物内ゾーニング演算手段により演算した建物内ゾーニングと前記建物内レイアウト演算手段により演算した建物内レイアウトと前記建物プラン演算手段により演算した建物プランとを出力するプラン出力手段と、前記建物内ゾーニング演算手段により演算した建物内ゾーニングと前記建物内レイアウト演算手段により演算した建物内レイアウトと前記建物プラン演算手段により演算した建物プランとを前記要望事項に対応して評価する評価するプラン評価手段と、を備えたことを特徴とする請求項1又は2記載の建物プラン提案システム。

【請求項4】 建物プラン演算に必要な顧客の基本情報及び要望情報から1又はそれ以上の敷地ゾーニングを演算し、該敷地ゾーニングに基づき前記基本情報及び要望情報から1又はそれ以上の建物内ゾーニングを演算し、該建物内ゾーニングと前記基本情報及び要望情報から1又はそれ以上の建物内レイアウトを演算し、該建物内レイアウトと前記基本情報及び要望情報から1又はそれ以上の建物プランを演算する建物プランの提案方法。

【請求項5】 建物プラン演算に必要な顧客の基本情報及び要望情報から敷地ゾーニングを演算し、該敷地ゾーニングに基づき前記基本情報及び要望情報から1又はそれ以上の建物内ゾーニングを演算し、該建物内ゾーニングと前記基本情報及び要望情報から1又はそれ以上の建物内レイアウトを演算し、該建物内レイアウトと前記基本情報及び要望情報から1又はそれ以上の建物プランを演算する演算手段を備えた建物プラン提案装置。

【請求項6】 前記建物プラン提案装置は、構造計算がなされた多数のユニット建物の建物ユニット配置のプラン

を演算し、該敷地ゾーニングに基づき前記基本情報及び要望情報及び前記プランニングルールから1又はそれ以上のユニットパターン又はユニット建物の外形を演算し、該ユニットパターン又は建物外形に基づき前記基本情報及び要望情報から1又はそれ以上の建物内ゾーニングを演算し、該建物内ゾーニングと前記基本情報及び要望情報から1又はそれ以上の建物内レイアウトを演算し、該建物内レイアウトと前記基本情報及び要望情報から1又はそれ以上の建物プランを演算する演算手段を備えた建物プラン提案装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、顧客の要望に応じた建物プランの提案を支援する建物プラン提案システム、建物プランの提案方法及び建物プラン提案装置に関する。

【0002】

【従来の技術】建物販売の営業担当者は、予め設定されたプラン集を基にしたり、また、顧客の要望に応じたプラン提案を営業担当者の技量や経験に従って行っていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、建物のプランは予算や敷地状況等の他、顧客の個々の要望に応じてきめ細かく提案されるのが好ましい。それ故、予め架空モデルとして設定されたプラン集では、建物プランの数が限られており、例えば、プラン集に収録されているプランと顧客の敷地条件との対応に不一致がある場合には、このプラン集に基づく提案は顧客の過度の期待を生んだり、反対に落胆を与えてしまうことがある。

【0004】また、顧客の要望は、一般には漠然としていることが多く、建物を提案する立場からすれば、必ずしも初期の段階で顧客が真に求めている要望を引き出すことは困難である。また、キーワードで示される顧客の要望は、平面図として提案される建物プランに対して、部分的に提案するものであり、要望を平面図として表現した場合、一部が重複したり、また、欠落していて完全には対応しない。それ故、顧客の要望を十分に引き出せないままにいきなり平面図により建物プランを提案することは顧客の理解を損なう場合がある。

【0005】また、特にユニット建物では、規格化された複数の建物ユニットを整列配置して、隣接する建物ユニット同士をつなぎ、整列した複数の建物ユニットで構成することを原則としている。この建物ユニットの接合方式には、例えば長さの異なる建物ユニット同士を長さの異なる側面間で接合する接合（長短つなぎ）、建物ユニットの妻と隣接する他の建物ユニットの桁とを接合する妻一桁つなぎ、建物ユニットの妻と隣接する他の建物

ユニットが合わさって一つの構造ユニットを構成する複合ユニット接合（例えば、桁側が並設された2つの建物ユニットの妻側を他の建物ユニットの桁に結合する際の接合）、建物ユニットの桁と隣接する他の建物ユニットの桁とを接合する桁-桁つなぎ等その他の接合方式（つなぎ方）が多数ある。それ故、ユニット建物を販売する営業担当者の技量や経験に基づいた提案では限りがある。

【0006】また、ユニット建物のプランの打ち合わせ途中での補強方法等の説明はユニット建物によるプランには制約が多いと曲解される場合があり、必ずしも得策とは言えない側面がある。

【0007】そこで、この発明は、顧客の要望に応じた最適建物プランの提案が行えるように支援する建物プラン提案システムを提供することを目的とする。

【0008】また、この発明の別の目的は、ユニット建物のプラン提案者が顧客の要望を取り入れてユニット建物としての最適な提案を行うことのできる建物プラン提案システムを提供することにある。

【0009】また、この発明の更なる目的は、プラン提案者が顧客と対話式に意思疎通を図りながら建物としての最適提案を行うことのできる建物プラン提案システムを提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の発明は、建物プラン演算に必要な顧客の基本情報及び要望情報を入力する情報入力手段と、前記基本情報及び要望情報から1又はそれ以上の敷地ゾーニングを演算する敷地ゾーニング演算手段と、前記敷地ゾーニングに基づき前記基本情報及び要望情報から1又はそれ以上の建物内ゾーニングを演算する建物内ゾーニング演算手段と、前記建物内ゾーニングと前記基本情報及び要望情報から1又はそれ以上の建物内レイアウトを演算する建物内レイアウト演算手段と、前記建物内レイアウトと前記基本情報及び要望情報から1又はそれ以上の建物プランを演算する建物プラン演算手段と、を備えた建物プラン提案システムである。

【0011】請求項2記載の発明は、前記敷地ゾーニング演算手段と前記建物内ゾーニング演算手段との間に、前記敷地ゾーニングに基づき前記基本情報及び要望情報から建物ユニットのユニットパターン又はユニット建物の外形を演算するユニット建物演算手段を備えていることを特徴とする請求項1記載の建物プラン提案システムである。

【0012】請求項3記載の発明は、前記敷地ゾーニング演算手段により演算した敷地ゾーニングと、前記建物内ゾーニング演算手段により演算した建物内ゾーニングと、前記建物内レイアウト演算手段により演算した建物内レイアウトと、前記建物プラン演算手段により演算した建物プランとを出力するプラン出力手段と、前記建物

と、前記建物内レイアウト演算手段により演算した建物内レイアウトと、前記建物プラン演算手段により演算した建物プランとを前記要望事項に対応して評価するプラン評価手段と、を備えたことを特徴とする請求項1又は2記載の建物プラン提案システムである。

【0013】請求項4記載の発明は、建物プラン演算に必要な顧客の基本情報及び要望情報から1又はそれ以上の敷地ゾーニングを演算し、該敷地ゾーニングに基づき前記基本情報及び要望情報から1又はそれ以上の建物内ゾーニングを演算し、該建物内ゾーニングと前記基本情報及び要望情報から1又はそれ以上の建物内レイアウトを演算し、該建物内レイアウトと前記基本情報及び要望情報から1又はそれ以上の建物プランを演算する建物プランの提案方法である。

【0014】請求項5記載の発明は、建物プラン演算に必要な顧客の基本情報及び要望情報から敷地ゾーニングを演算し、該敷地ゾーニングに基づき前記基本情報及び要望情報から1又はそれ以上の建物内ゾーニングを演算し、該建物内ゾーニングと前記基本情報及び要望情報から1又はそれ以上の建物内レイアウトを演算し、該建物内レイアウトと前記基本情報及び要望情報から1又はそれ以上の建物プランを演算する演算手段を備えた建物プラン提案装置である。

【0015】請求項6記載の発明は、前記建物プラン提案装置は、構造計算がなされた多数のユニット建物の建物ユニット配置のプランニングルールを記憶手段に格納し、建物プラン演算に必要な顧客の基本情報及び要望情報から敷地ゾーニングを演算し、該敷地ゾーニングに基づき前記基本情報及び要望情報及び前記プランニングルールから1又はそれ以上のユニットパターン又はユニット建物の外形を演算し、該ユニットパターン又はユニット建物の外形に基づき前記基本情報及び要望情報から1又はそれ以上の建物内ゾーニングを演算し、該建物内ゾーニングと前記基本情報及び要望情報から1又はそれ以上の建物内レイアウトを演算し、該建物内レイアウトと前記基本情報及び要望情報から1又はそれ以上の建物プランを演算する演算手段を備えた建物プラン提案装置である。

【0016】請求項1記載の建物プラン提案システム、請求項4記載の建物プランの提案方法又は請求項5記載の建物プラン提案装置によれば、建物プラン演算に必要な顧客の基本情報及び要望情報から1又はそれ以上の敷地ゾーニングが演算され、その敷地ゾーニングに基づき基本情報及び要望情報から1又はそれ以上の建物内ゾーニングが演算され、その建物内ゾーニングと基本情報及び要望情報から1又はそれ以上の建物内レイアウトが演算され、その建物内レイアウトと基本情報及び要望情報から1又はそれ以上の建物プランが演算されるので、このようにして得られた建物プランは、顧客の要望が反映



提案が行える。

【0017】請求項2記載の建物提案システムまたは請求項6記載の建物プラン提案装置によれば、建物プラン演算に必要な顧客の基本情報及び要望情報から敷地ゾーニングが演算され、その敷地ゾーニングに基づき基本情報及び要望情報及び前記プランニングルールから1又はそれ以上のユニットパターン又はユニット建物の外形が演算され、そのユニットパターン又はユニット建物の外形に基づき基本情報及び要望情報から1又はそれ以上の建物内ゾーニングが演算され、その建物内ゾーニングと基本情報及び要望情報から1又はそれ以上の建物内レイアウトが演算され、その建物内レイアウトと基本情報及び要望情報から1又はそれ以上の建物プランが演算されるので、このようにして得られた建物プランは、ユニットパターンを満たし顧客の要望に応じた最適建物プランの提案が行える。

【0018】これにより、ユニット建物のプラン提案者が顧客の要望を取り入れてユニット建物としての最適な提案を行うことができる。また、営業担当者は、提案された建物プランの全てがユニット建物のプランニングルールを満たすので、補強方法等の説明を行ってもユニット建物によるプランの制約が顕在化されることがない。

【0019】請求項3記載の建物プラン提案システムによれば、敷地ゾーニング、建物内ゾーニング、建物内レイアウト、建物プランとがプラン出力手段により出力され、また、これらの建物内ゾーニング、建物内レイアウト、建物プランは要望事項に対応して評価手段により評価されるので、顧客の要望がこれらのプランに反映されているか否かの判定が営業担当者により即座に理解され、顧客との対話型のプラン提案を強力に支援することができる。

【0020】以上の建物プラン提案システム、建物プランの提案方法及び建物プラン提案装置において、各演算手段により演算され、各プラン出力手段により出力された演算結果は修正可能であってもよい。例えば、敷地ゾーニングは自動発生に加えて駐車場の配置や建物配置（建物外形線）について、画面上で営業担当者が配置変更することにより、顧客の要望に応じた修正を行うこともできる。また、選択した宅内ゾーニングから発生した宅内レイアウト（部屋形状及び位置）について、画面上で営業担当者が修正、検討できる。また、宅内ゾーニングにより得られた画面から、部屋の広さや動線距離などを画面に数値表示し、営業担当者自身が考えながら敷地ゾーニングやレイアウトの修正を行えるようにしてもよい。これにより、プラン提案者が顧客と対話的に意思疎通を図りながら建物としての最適提案を行うことができる。

【0021】

【発明の実施の形態1】以下、この発明の実施の形態1

【0022】図1は顧客の要望に応じた住宅をプランニング可能な建物プラン提案システム（又は建物プラン提案装置）を示したものである。この建物プラン提案システム1はキーボード、マウス、ライトペンやネットワークなどを通じた入力手段2と、ディスプレイ、プリンター、ネットワークなどの出力手段3と、内部に演算手段（演算制御回路、演算制御手段）やデータ記録再生装置（データ記録手段）等を備えたコンピュータ（例えば、パーソナルコンピュータやCAD等）4とを備えたコンピュータシステムから構成されている。

【0023】この建物プラン提案システム1は、インターネット又はイントラネット等のネットワークを介してホストコンピュータ等と接続されていてもよく、また、必要な情報やプログラム等を記録媒体を介して又は外部のネットワークを介して入出力可能に構成されていてもよい。

【0024】このデータ記録再生装置には、多数の建物プラン、ユニット配置プラン（ユニットパターン）等の建物プラン演算に必要な各種部材及びそれらを選択演算する各種のプログラムが記憶または格納されている。

【0025】またこのユニットパターンはプランニングルール等に基づいてその都度演算手段で演算されて各種のユニットパターンが提案されるものであってもよい。このプランニングルールは、予め決まっている大きさ及び形状の建物ユニットをいくつどのように配置すれば良いかを提案するもので、顧客の敷地形状や顧客の要望に応じてそれぞれのユニットパターンが提案される。ここで、このユニット配置に用いるための概略的な形状データ等が参照されるが、その形状データとしては、建物ユニットの概略的な図形による形状データ（浴室、和室、リビング、ダイニング、駐車場等の図形や文字データ）、部品（洗面器、便器、浴槽、テーブル、椅子、流し台、庭石、樹木等その他の住宅部品や設備）等がある。構造計算の上、これらはユニットパターン例として設定条件に応じて1又は2以上が提案され、必要に応じて表示される。

【0026】また、このデータ記録再生装置には、各プランの性能を評価する各種の基準及びそれを起動するプログラムが格納されている。それらは、収納基準、明るさ基準、広さ基準、動線基準、視線基準、爽快さ基準等である。これらの基準は例えば3段階で査定され各評価値が求められるとともに、その総合値によりプランに優劣を付して「お勧めプラン」などを提示できるように構成されている。

【0027】入力手段からは、建物プラン演算に必要な顧客の基本情報及び要望情報等が入力される。それらは、例えば、図2に示したように、敷地形状、敷地規模、道路方位、法規制などの敷地条件に関する情報（基本情報（A1））、及び外部空間、駐車台数などの敷地

2))、建築予算、必要室数、1/2階の比率、玄関位置、階段位置、家族構成などのユニットパターン演算に必要な情報(ユニットパターン演算情報(A31))、主要空間、位置関係などの宅内ゾーニングに必要な情報(宅内ゾーニング演算情報(A3))、部屋広さ、リビング位置、キッチン位置、個室配置などの相互関係及び部屋広さなどの宅内レイアウトに必要な情報(宅内レイアウト演算情報(A4))、キッチンタイプ、浴室タイプ、窓タイプ、建具タイプなどの情報(住宅プラン演算情報(A5))等の要望情報がある。

【0028】中央の演算手段は、各種のプラン提案のためのプランニングソフトにより起動される。それらは、例えば、(B)基本情報及び要望情報から1又はそれ以上の敷地ゾーニングを演算する敷地ゾーニング演算プログラム、(B1)複数の敷地ゾーニングから1又はそれ以上の敷地ゾーニングを選択する敷地ゾーニング選択プログラム、(D)敷地ゾーニングに基づき基本情報及び要望情報から1又はそれ以上の建物内ゾーニングを演算する建物内ゾーニング演算プログラム、(E)複数の建物内ゾーニングから1又はそれ以上の建物内ゾーニングを選択する建物内ゾーニング選択プログラム、(F)建物内ゾーニングと基本情報及び要望情報から1又はそれ以上の建物内レイアウトを演算する建物内レイアウト演算プログラム、(G)複数の建物内レイアウトから1又はそれ以上の建物内レイアウトを選択する建物内レイアウト選択プログラム、(H)建物内レイアウトと基本情報及び要望情報から1又はそれ以上の建物プランを演算する建物プラン演算プログラム、(I)複数の建物プランから1又はそれ以上の建物プランを選択する建物プラン選択プログラム、(J)建物内ゾーニング演算手段により演算した建物内ゾーニングと、建物内レイアウト演算手段により演算した建物内レイアウトと、建物プラン演算手段により演算した建物プランとを評価するプラン評価プログラム、(K)建物内ゾーニング演算手段により演算した建物内ゾーニングと、建物内レイアウト演算手段により演算した建物内レイアウトと、建物プラン演算手段により演算した建物プランとを出力するプラン出力プログラムとから構成され、この建物内ゾーニング演算プログラムDの前に(C)敷地ゾーニングに基づき基本情報及び要望情報から建物ユニットのユニットパターンを演算するユニットパターン演算プログラムを組み込むことによりユニット建物に対応した建物プランの提案装置が提供される。

【0029】敷地ゾーニング演算プログラム(B)は、当該敷地に合わせた駐車場、庭などの外構と、玄関、水回り、リビング、和室などの1階宅内の概略の配置計画を提案するものであり、顧客の基本情報及び要望情報から1又はそれ以上の配置計画(敷地ゾーニング)が提案されて画面上に表示される。このプログラムには、提案

ゾーニングを選択するプログラム(敷地ゾーニング選択プログラム(B1))が含まれていてもよい。これにより、複数の敷地ゾーニングから顧客の要望に応じた敷地ゾーニングを顧客との対話から自由に選択して次のプランに進めることができる。

【0030】ユニットパターン演算プログラム(C)は、建築予算や必要室数、家族構成などの情報と、(B)で演算し、好ましくは(B1)で顧客の要望に則して選択された敷地ゾーニングを選ぶことにより最適なユニットパターンを演算する。このユニットパターンは複数のユニットパターンから選択するように構成してもよいが、ここではこのユニットパターンは顧客には直接関係ないので画面上には表示されずに最適なユニットパターンのみがデータとして蓄積される。

【0031】建物内ゾーニング演算プログラム(D)は、(B)により演算した敷地ゾーニングに基づき基本情報及び要望情報から1又はそれ以上の建物内ゾーニングを演算するプログラムである。

【0032】建物内ゾーニング演算プログラム(D)は、リビングダイニング(LD)位置、キッチン位置、浴室位置、洗面位置、トイレ(WC)位置、階段位置、玄関位置等の宅内の概略の配置計画を提案するものであり、主要空間の位置関係などの顧客の要望情報と、(C)で演算した最適なユニットパターンから、顧客の「こだわり」に応じた配置計画(宅内ゾーニング)を1又はそれ以上の数パターンで演算させる。このプログラムには、提案された複数の宅内ゾーニングから1又はそれ以上の宅内ゾーニングを選択するプログラム(建物内ゾーニング選択プログラム(E))が含まれていてもよい。

【0033】なお、この「こだわり」は、例えば、図3の「こだわり」の選択例(こだわり情報11)に示すように、リビング、キッチン、個室、収納、水回り、和室、庭などの顧客が個性を発揮しやすい建物プランに影響を与える情報であり、これらの一つが選択された場合には、「こだわり」の選択に応じた提案例の表示(こだわり例12)が写真とコンセプトを示すキーワードとにより表示される。その一例は、図4に示すように、画面3Aには、庭を主体とした建物写真と共にその庭のコンセプトの複数例(この図では3例)が表示され、顧客はこれらの中から好みのものを選択して抽出可能とされている。

【0034】つぎに、建物内レイアウト演算プログラム(F)は、(D)で演算した又は(E)で選択された建物内ゾーニングと基本情報及び要望情報から各スペースの広さを加味して具体的に配置して提案するものであり、レイアウトや各スペースの広さの異なる1又はそれ以上(複数)の提案(建物内レイアウト)が演算される。このプログラムには、提案された複数の建物内レイ

るプログラム（建物内レイアウト選択プログラム（G））が包含されていてもよい。

【0035】つぎに、建物プラン演算プログラム（H）は、（F）で演算した又は（G）で選択された建物内レイアウトからキッチンタイプ、浴室タイプ、洗面タイプ、窓タイプ、建具タイプなどを選択することによりより具体的なプラン（建物プラン）の1又はそれ以上のプラン（建物プラン）を演算する。

【0036】また、プラン評価プログラム（J）は、以上により演算した、建物内ゾーニング、建物内レイアウト、建物プランなどの各提案を顧客の要望に関連付けて評価するプログラムであり、これにより顧客の要望の満足度が評価される。例えば、データ記録再生装置に記憶されている収納基準、明るさ基準、広さ基準、動線基準、視線基準、爽快さ基準に照らして、例えば3段階で査定して出力する。

【0037】ここで、これらの評価基準は全てが査定される必要がない。たとえば、建物内ゾーニングでは、各居室（部屋）の広さを査定する広さ基準は査定されない。また、顧客がこれらの情報に拘りがない場合には、評価を出力しなくてもよい。

【0038】これらの評価情報は営業担当者には出力して手元参考資料として取り扱われる。この評価結果は画面上に各プランの提案とともに表示されてもよい。これにより、各プランに対する顧客の拘りとの関連の査定が客観的に判断されて、そのプランの良否と改善すべき観点が明瞭となり、必要に応じて顧客の要望事項、基本事項などの更生を行いつつ、顧客と営業担当者との対話型のプランの改善が行える。

【0039】また、これらの評価情報を積算するなどして、提案された複数のプランに対して優劣又は序列を付すなどして総合評価を行い、顧客への推薦の程度を表示してもよい。この推薦の程度は「お勧め度」などとして表示される。

【0040】以下、以上の建物プラン提案システムの一例につき、工程に従い説明する。

【0041】図1に示した建物プラン提案システム1は、電源を投入すると、データ記録再生装置に記録されたプランニングプログラムを読み込んで起動する。そして、営業担当者などを含む店員は、来店した顧客から顧客要望を聞きながら、この顧客要望をキーボード、マウス、ライトペン等のデータ入力手段により入力する。

（A）基本情報及び要望情報の入力

この発明の実施例においては、基本情報及び要望情報は逐次入力及び訂正が可能とされ、また、これらの情報の入力方法については制限はないが、たとえば、基本情報としては、図5に示されるような基本質問項目例13が、Q1～Q13の質問形式で行われる。

【0042】例えば、Q1では両親、主人、奥様、男女

かによる住まいに対する要望情報が、Q3では予算が、Q4では駐車場の必要台数が、Q5では洋室の数が、Q6では、寝室の広さは広いのがよいか否かが、Q7では和室の数が、Q8では和室の広さは広いのがよいか否かが、Q9では和室はリビングとつながっている方がよいか否かが、Q10ではキッチンとダイニングとのつながりが、Q11ではキッチンは、水回りに隣接している方がよいか否かが、Q12ではドア、窓、建具についての希望が、Q13では敷地条件（第1種低層住居専用地域・建蔽率、容積率…）がそれぞれ質問され、その応答として入力される。

【0043】これにより、営業担当者は、顧客から聞き出した敷地情報、敷地ゾーニングに必要な外部空間、駐車台数などの敷地ゾーニング情報等のプランニングに必要な情報を入力する。もちろん、これらの情報の入力には顧客自身が行っても、また、別途にヒアリングをした結果をフロッピー（登録商標）ディスクなどの記録媒体により入力しても、また、ネットワークなどにより入力してもよい。

【0044】なお、図5では、全ての質問事項が一覧で表示されたが、実際の画面3Aでは、図6に示すように、個々の質問事項が区分けされて回答が容易になるような工夫がなされて表示されてもよい。

【0045】また、敷地の形状などが適宜の図形ソフトやCADなどのデータの取り込みにより入力される。書面などの敷地図をイメージスキャナ等で取り込んで図面化してもよい。また、他のデータベースから切り出して入力してもよい。これにより、図7に示すように、顧客の敷地14を示す図面が画面3Aに表示される。

【0046】また、「こだわり情報」は、図3に示すように、選択式で提示されたこだわりのキーワードから顧客がこだわるキーワードを選択し、それにより提示された写真などによる提案から顧客が要望する情報を入手する。

【0047】なお、この「こだわり情報11」は、図8に示すように、「こだわり」のキーワードを直接的に提示するのではなく、間接的な対話の中から顧客の「こだわり」を誘導するようにしてもよい。例えば、この図8の画面3Aでは、顧客の現状と将来のイメージを質問することにより、顧客の生活様式を把握している。これにより、顧客がお客を招くことが多かったり、家族との団らんを重視する家庭ではリビングにこだわると想定され、顧客のこだわりとして、リビングが抽出される。

【0048】以上の基本情報及び要望情報は、図9に示すように、顧客との打ち合わせ書（要望整理シート15）としてまとめて表示またはプリントアウト形式での出力をすることができる。この例では、生活スタイル、間取り、デザイン、機能、予算などの項目に分けて整理されている。もちろんこれらの情報は、修正、訂正、加

## 【0049】(B) 敷地ゾーニングの演算

(A) で入力された敷地情報と屋外空間(駐車場、庭などの外構)の情報から図10に示すように、敷地14の1階の宅内外の概略ゾーニング(敷地ゾーニングBA)を数パターン演算する。この例では、駐車場16、玄関(玄)17及び階段18の概略位置が一階の建物外形線19の概略と共にゾーニングされている。この敷地ゾーニングBAには、1階の宅内の水回り、リビング、和室などの主要ゾーニングや庭などが併記されてもよい。このとき、建蔽率、容積率、斜線などの法的データや外構基準データ、コスト対面積データなどのデータベースが適宜参照される。

【0050】また、環境データベースなどを利用することにより、図11に示すように、敷地ゾーニングBAには、風の方向20や視線ポイント21を併記することがよい。また、場合によっては騒音演算状況などを併記してもよい。

【0051】この敷地ゾーニングBAは、画面(敷地ゾーニング選択画面)3A上では、例えば図12に示すように、複数の敷地ゾーニングBA…が表示される。なお、この画面3Aでは、左下のプラン数表示欄24に、(B)で演算した敷地ゾーニングパターン数と、画面3A上に表示された敷地ゾーニングパターン数が表示されている。この画面ではプラン数表示欄24には、パターン総数、表示No.、選択No.が表示されている。

【0052】この画面3A上では、建物配置可能範囲22が破線で表示されると共に、敷地ゾーニングが略号(P:駐車場)等を交えて簡易に表示され、具体的には敷地14、建物配置可能範囲22、駐車場16、主庭の配置が示されている。また、西側駐車、南東主室、リビング主庭、和室主庭などの簡単なコメントが付されている。

【0053】この表示された数パターンにはそれぞれ評価プログラムにより評価された顧客の要望事項に対する評価結果が表示されてもよいが、この例では、総合評価としての「お勧め度23」が★印の数で表示されている。★印の数が多いほど、評価が高いことが示され、評価の高い順にこの例では8例が表示されているが、さらに多数の表示がなされても、また、少なくともよい。

【0054】顧客または営業担当者は数パターンの中で、採用するパターンを選択して抽出する。この抽出個数は、例えば、画面左下隅等に設けたプラン数表示欄24に表示される。

【0055】このパターンを見てから顧客の要望事項や基本情報を変更することもでき、その場合には、「お客様情報ボタン25」、「敷地情報ボタン26」などをクリックすることにより(A)基本情報及び要望情報の入力に戻ればよい。

【0056】「宅内ゾーニングボタン27」を選択した

する。

## (C) ユニットパターンの演算

(A) で入力された建築予算や必要室数、家族構成などの情報と、(B)で抽出した敷地ゾーニングによりユニットパターンを決定するプランニングルールなどのデータベースを利用して図13に示すような各建物ユニット28aの最適なつなぎを表したユニットパターン28が演算される。

【0057】このユニットパターン28はユニット最適化基準などのデータベースに基づき演算されて表示される。このユニットパターン28は直接には顧客の要望事項と関わりがないので画面上には表示せずに非表示である。なお、このユニットパターン28やコスト関連データを書面などとして出力させれば、営業担当者の手元資料として利用することもできる。このとき、敷地の高低差を利用した駐車スペース隣接の基礎仕様の相違によるコスト関連データなどを同時に出力してもよい。もちろん、複数のユニットパターン28を演算して、最適のユニットパターンを選択するように構成してもよい。

## (D) 宅内ゾーニングの演算

ユニットパターン28に基づき(A)で入力されたこだわり情報11や顧客の要望する主要空間の位置関係の情報から顧客要望に応じたゾーン配置基準などのプラン基準データベースなどを利用することにより、顧客のこだわりに応じた図14に示すような宅内(間取り)ゾーニングDAが数パターン演算される。

【0058】この宅内(間取り)ゾーニングDAでは、リビング・ダイニング(LD)29位置、和室30位置、キッチン31位置、浴室32位置、洗面(洗)33位置、トイレ(WC)34位置、階段(階)18位置、玄関(玄)17位置等の宅内の概略の配置計画が提案されている。

【0059】この宅内ゾーニングDAは実際には、図15(宅内ゾーニング一覧画面)に示すように、多数のプランが一覧で表示されるのが好ましい。また、各プランのコンセプトを、例えば、「リビングと和室をつなげ、広く使う。」等と分かりやすく表示して併記するのが好ましい。ここで、同一コンセプトに合致するプラン例が複数となってもよく、それらは適宜の手法により顧客または営業担当者に表示または選択可能に構成されていることが好ましい。

【0060】この図の「宅内ゾーニング一覧」画面3Aでは、コンセプト毎にまとめて、最も評価点の高い宅内ゾーニングDAの各一例表示され、同一コンセプトに相当するプランの数が「…パターン」としてパターン数表示欄35に表示されている。

【0061】ここで、この提案された宅内ゾーニングDAに不満足である場合や修正が必要な場合には、適宜、基本情報や要望情報を基に修正できるように構成される

6」を選択することにより、「敷地ゾーニング選択画面」に戻れ、また、「敷地情報ボタン26」を選択することにより敷地情報を入力または修正する画面に戻れる。

【0062】顧客または営業担当者が、これはと思うコンセプトがある場合には、その興味のあるコンセプトに合致した宅内ゾーニングの詳細が略号表示される。たとえば、この図15の宅内ゾーニング選択画面において、画面右下の「光いっぱいの角庭とリビングをつなげた、外の中を存分に楽しむ」を選択すると、図16（宅内ゾーニング選択画面）が表示される。ここで、略号「E」は玄関位置、略号「K」はキッチン位置、略号「和」は和室位置、略号「階」は階段位置、略号「L/D」はリビング・ダイニング位置を示している。

【0063】同一コンセプトで多数の提案が有る場合には、評価点の高い（お勧め度23の高い）ものが代表表示され、ここでは、評価点の高い3例が表示されている。また、各宅内ゾーニングDAには個別評価欄37が設けられ、そこには各評価結果が表示されている。

【0064】このように、同一コンセプトに多数の提案が有る場合には、評価点（非表示のお勧め度23）の高い順番に表示したり、評価点の高いもののみ代表表示されるのが好ましい。

【0065】ここで、この個別評価欄37は、明るさ基準（明）、動線基準（動）、視線基準（視）、爽快さ基準（爽）を○、△、×の三段階として評価したものであり、広さ基準（広）、及び収納基準（納）は、ゾーニング段階では評価不要（評価不能）であるので（－）で示している。

【0066】これにより、顧客または営業担当者は数パターンの中で、評価結果を参照しながら採用するパターンを選択して抽出する。抽出された個数は、プラン数表示欄24にパターン数、表示番号と共に表示される。ここでは、選択がまだされていないので、選択NO.は「0」と表示されている。

【0067】また、このパターンは評価結果を基にしてなど、各配置を適宜修正することもできる。この場合、修正と同時にコストチェックや法的チェックに対するコメントが表示されることが好ましい。ユニットパターンの演算工程ですでにコストなどを評価しているので、大幅な修正は、ときとして法的基準を満たさなかったり、または大幅なコスト上昇をもたらし、顧客の提示する基本情報を満たさなくなる場合が想定される。

【0068】この例では、例えば、「宅内ゾーニングボタン27」を選択することにより「宅内ゾーニング一覧画面」に戻れ、ここで必要な修正を行うことができる。修正がない場合には、「宅内レイアウトボタン38」を選択することにより、所望の宅内ゾーニングが選択され宅内レイアウトの演算（F）に移行される。

（A）で入力された基本情報や要望情報と、（D）で抽出された宅内ゾーニングDAにより、図17に示すように、顧客の要望（例えば、リビングにこだわるなど）に則した最適の複数の宅内レイアウトEAが、要望に対する部屋基準などのプラン基準データベースを利用して表示される。

【0069】ここで、同一コンセプトに合致するプラン例が複数となってもよく、それらは適宜の手法により顧客または営業担当者に表示または選択可能に構成されていることが好ましい。

【0070】この「宅内レイアウト一覧」は、コンセプト毎にまとめて、最も評価点の高いものを一例表示するとともに、同一コンセプトに相当するプランの数をパターン数表示欄35に「…パターン」と表示している。

【0071】顧客または営業担当者が、これはと思うレイアウトを選択し、たとえば、宅内レイアウト選択画面において、画面左の「リビングと和室をつなげ、広々とつかう」を選択すると、図18（宅内レイアウト選択画面）に示すように、その興味のある宅内レイアウトEAの詳細例の2例が表示される。同一コンセプトで多数の提案が有る場合には、評価点の高い（お勧め度23の高い）ものが代表表示され、他のものを選択表示するようにしてもよい。いずれの場合も、個別評価欄37に各個別評価が評価されるのが好ましい。また、プラン数表示ボタン24にはパターン総数、表示数（表示NO.）、選択されたプラン数（選択NO.）が表示される。

【0072】ここで、この個別表下欄37の評価結果は、広さ基準（広）、動線基準（動）、明るさ基準（明）、収納基準（納）、視線基準（視）、爽快さ基準（爽）を○、△、×の三段階として評価したものである。

【0073】顧客または営業担当者が満足しない場合には、宅内ゾーニングに戻ったり、また、ユニットパターンに戻って、また、必要に応じて基本情報や要望情報を修正できるように構成するのが好ましい。また、この画面上でのレイアウトの変更を行ってもよい。いずれの場合にも修正を行う場合には、コストチェックと法的チェックが行われ、結果が修正画面に表示される。

【0074】この図では、「宅内レイアウトボタン38」を選択することにより、「宅内レイアウト一覧」に戻れ、他のレイアウト例を選択できる。また、これらの提案のユニットパターンや価格などを確認するための「ユニット構成ボタン39」を配置させたり、プランアップのための「プランアップボタン40」などを配置してもよい。プランアップでは、例えば、レイアウトの部屋の修正などが行える。この場合も、修正と同時にコストチェックや法規制チェックがなされることが好ましい。

【0075】提案された複数の建物内レイアウトから所

ンの演算(H)に移行される。

【0076】(H)建物プランの演算

(A)で入力されたキッチン、浴室、洗面、窓、建具などの各タイプ情報と、(F)で抽出された建物内レイアウトから1またはそれ以上の建物プランHAを演算し、例えば、図19に示すように、複数の建物プランを提案する「プラン一覧画面」が表示される。このとき、最適開口配置基準、設備基準などのプラン基準のデータベースが適宜参照される。

【0077】ここでも、評価が行われ、前述したと同一基準により点の高いものの複数例(図では3例)が代表表示される。

【0078】顧客または営業担当者が満足しない場合には、前の画面に戻ったりして、必要に応じて基本情報や要望情報を修正できるように構成するのが好ましい。プランアップのためのボタン「プランアップ」などを配置して一層のプランアップにつなげることもできる。ここでは、例えば、キッチンタイプや浴室・洗面タイプや窓・建具タイプなどの修正が行える。

【0079】提案された複数の建物プランHAから所望の建物プランを選択すると、図20に示すように、その拡大表示がなされる。

【0080】以上の建物プランは、基礎データを備えているので、CADなどの他のプレゼンテーション用平面図へのデータの転送を行って加工を行ってもよい。

【0081】また、この様にして得られた建築プランから、住宅の外観を表示画面に表示させたり、住宅内の設備、部品等の配置を順次表示させて顧客に提示させてもよい。

(使用例)以上のような建物プラン提案システムは、営業担当者のプラン作成能力に応じて、それぞれ利用可能である。

【0082】例えば、プラン作成能力の高い人は、顧客との話のきっかけとして活用することができる。パソコンは好きであり、新しいものへの興味を示す人であって、住まいへのイメージが薄い人の場合、住宅展示場などでの顧客の目に付きやすい場所に「あなたの好みのプランをコンピュータが自動作成」と表題するなどして本発明の建物プラン提案システムを設置する。

【0083】顧客は、自由に操作することにより、プラン作成をすることができるが、住宅イメージについての知識が乏しい。そこで、例えば、図10に示すような、敷地ゾーニングにたどり着いたところで、図11に示すような、環境ポイント提示を行うことにより住宅の専門家としての営業担当者の技量を説明する切っ掛けができる。

【0084】また、図21に示すように、顧客の目の前でゾーニングの変更などを行ったり、また、図22に示すように、内観イメージを連動させて表示したり、ま

て、そのコンセプトに付き集中的に説明する等を行うことにより、顧客の真の要望を引き出すことが可能となる。

【0085】このように、従来、ゾーニングは手書きで行うことがいかにも専門家であるという先入観があったところ、コンピュータを利用した画面での表示で行うことにより、ゾーニング経験の少ない営業担当者でも簡単な修正によりより高度なゾーニングの提案・修正を行うことができる。

【0086】また、プラン作成能力の中ぐらいの人の場合、例えば、感覚的な言葉とそれに合致する写真を提示しながら、顧客のニーズをヒアリングにより掘むためのアプローチブックの代替として利用することができる。

【0087】同様に住まいのイメージの薄い顧客の場合、家族構成などの基本的な情報はアンケート形式でヒアリングを行い、顧客の好みとされるゾーニングパターンを数種類演算させ、それに修正を加えながらヒアリングして提案することができる。

【0088】また、プラン作成能力の低い人は、家族構成などの基本的な情報をアンケート形式でヒアリングを行い、アプローチブックの代替として顧客の拘りをヒアリングにて実施すればよい。ここで、ヒアリングの結果は一度持ち帰り、これらのデータを本発明の建物プラン提案システムに入力し、敷地ゾーニング、宅内ゾーニングを演算させ、上司などと相談、修正する。

【0089】顧客にプリントアウトした、要望整理シート、敷地図、敷地ゾーニング、間取りゾーニング、宅内レイアウト、建物プランなどの数例を適宜、提案するなどして顧客の真の要望を引き出すことができる。

【0090】また、以上のように、予め設計された多数の建築プランのデータベースまたはプログラミングを用いることで、顧客の要望に応じた建築プランを簡易且つ迅速に選択できる。また、顧客の要望に応じて選択した建築プランを顧客に迅速に提示可能である。

【0091】

【発明の実施の形態2】以下に、この発明の実施の形態で用いられるユニット建物におけるプランニングルールの一例の詳細及びフローにより表現された建物プラン提案システムの一例について説明する。なお、発明の実施の形態1と同一乃至均等な部位部材は同一番号を付して詳細な説明は省略する。

【0092】一般的な住宅のゾーニング手法では、玄関、リビング、和室、ダイニング…などの各スペースを、各スペースの大きさと形状とを考慮しつつ手書による○により表現して、それらを重ねながら全体の間取りを表現している。しかしながら、ユニット建物のゾーニングを考えると、各スペースの大きさと形状のみならず、ユニット納めをも同時に検討する必要がある。

【0093】この実施の形態2では、建物ユニットの妻

される方向をYとして、建物ユニットの外形を描く際の外形基準セル及び各部屋の間取りを描く際の部屋基準セルを用いている。

【0094】ここで、外形基準セルは、図30に示すように、敷地14に対して建物の外形線19をX方向0.45m、Y方向1.125mとした外形基準セル191により描いている。また、同様に、各部屋の間取りは、X方向0.45m、Y方向0.225mとした部屋基準セルにより描いている。

【0095】以下にこの発明の実施の形態で用いられるユニット建物におけるプランニングルールの一例につき説明する。

#### 【0096】・「部屋形状ルール」

##### 「最小部屋形状ルール」:

玄関: 玄関を部屋として捉えたとき、靴脱ぎ場のタタキと接客の場のホールを合わせた部分と考えることができ、玄関の最小寸法は、図24(a)及び(b)に示すように、靴脱ぎ場としてのタタキと接客の場のホールとを合わせてX方向を基準セルの4倍の1800mm、Y方向を基準セルの10倍の2250mmとしている。なお、以下の説明において、図中の数値は部屋基準セルの寸法の整数倍で示した寸法(単位: mm)を示している。

【0097】リビング(図24(c)及び(d)): リビングは、接客及び家族団欒の場としての機能を持つが、最小寸法は家族団欒としての機能を中心に設定している。つまり、接客のために応接セットが置ける場所というリビングの機能は持たない。

【0098】和室(図24(e)): 和室は、接客、家族団欒、就寝、食事の機能に応じた部屋寸法が存在する。ここでは、接客の機能に対しての最小寸法を設定している。その他の機能はリビング、寝室又はダイニングで設定する。接客のためにテーブル及び座布団の設置スペースを確保できる最小寸法とする。なお、このルールでは、簡略化のために3畳や4畳半の和室については考慮されていない。

【0099】ダイニング(図24(f)): ダイニングは、例えば、750×1200の最小寸法の4人掛けテーブルを設置できる最小寸法を設定している。

【0100】キッチン(図25(a)): キッチンには、調理と配膳の機能があり、機能に合わせた動線距離や作業スペースにユニット寸法に合わせて最小寸法を設定している。

【0101】階段(図25(b)): 階段形状を設定すると、上曲がり階段を前提にプランを設計することになり、後工程でプラン調整ができない。そこで、ほとんどの階段が設置可能な寸法(1800×2250)を図25(b)のように設定している。

【0102】主寝室(図25(c)): 主寝室には、就寝と更衣の機能があり、就寝の為にツインベッドの設

あり、更衣の為に間口1800mmの収納が最低限二つは設置が必要なので、図25(c)に示す最小寸法となる。

【0103】寝室(図25(d)): 寝室(子供部屋)には、就寝と更衣と勉強の機能がある。就寝の為に、シングルベッドの設置と巾60mmの通路が取れるスペースを確保している。更衣のためには、間口1800mmの収納を設置する。勉強の為に机及び書架の設置スペースを確保している。

【0104】サニタリー(図25(e)): ここで設定しているサニタリーとは、入浴と脱衣と洗面と洗濯の機能を有する空間とする。本来、入浴と脱衣は隣接が必要だが、洗面と洗濯についてはその限りではない。しかし、入浴後の身だしなみのために洗面の隣接を希望される顧客が多く、また、脱衣から洗濯までの家事効率から洗濯機能の隣接を希望される顧客が多い。さらに、水回りの配管効率からこのようなサニタリー空間を設定することが好ましい。

【0105】収納(図25(f)): ここでの収納は、納戸として集中収納の意味合いが強い。しかし、納戸の必要性は、他の部屋の収納量との関係から分かるので、あらゆる条件を想定して最小収納ラックを最小部屋寸法に設定している。

【0106】トイレ(図25(g)及び(h)): トイレは排泄行為のためだけのスペースと考え、最小部屋寸法と設定している。

「部屋整形ルール」: 本来は、L型部屋の発生や廊下の発生も含めてルール化が必要であるが、ここでは簡易にゾーニング及び部屋の動線を中心にしてルール化を図っている。

【0107】基本的な考え方は、各部屋に特有の最大形状まで全体的に大きくするというものである。大きくする部屋の順序は、例えば、リビング、和室、ダイニング、キッチン、主寝室、寝室(子供部屋)、サニタリーの順である。

【0108】このプランニングルールに従った部屋整形の工程の一例を図26～図28に示した。ここで、図26は、建物外形線19に沿って各部屋のゾーニングを行って状態であり、図27は、リビング(2)を拡大した状態である。また、図28は図27から和室を拡大した図である。このようにして、順に、ダイニング、キッチン、主寝室、寝室(子供部屋)、サニタリー等を可能な範囲で拡大することにより各部屋の拡大が行える。

#### 【0109】・「部屋方位配置ルール」

建物外形に対して部屋配置を考えると、図29に示すように、建物を方位ブロック192、192…に分割し、あらかじめ機能毎に配置方位を規定された部屋を貼り付けていく。このとき、部屋名に記載される各部屋の広さに応じて表1に示すポイントが与えられており、備

【0110】

【表1】

部屋方位配置ルール

部屋名	ポイント	配置可能方位	備考
リビング	2	SE・S・SW	明るさ確保の為南配置とする。
和室	2	NW・N・N・E・W・E・SW・S・SE	窓の無い中央以外は全て配置可能等する。但し、北配置の可能性は低い。
ダイニング	2	NW・N・N・E・W・E・SW・S・SE	窓の無い中央以外は全て配置可能等する。
キッチン	2	NW・N・N・E・W・E・SW・S・SE	窓の無い中央以外は全て配置可能等する。
階段	1	NW・N・N・E・W・M・E	居室の南面配置の為、南面配置を禁止する。
主寝室(2F)	2	NW・N・N・E・W・E・SW・S・S・E	窓の無い中央以外は全て配置可能等する。
子供部屋(2F)	2	NW・N・N・E・W・E・SW・S・S・E	窓の無い中央以外は全て配置可能等する。
サニタリー	2	NW・N・NE・W・E	居室の南面配置の為、南面配置を禁止する。また、配管計画上中央は位置を禁止する。
トイレ	1	NW・N・NE・W・E	居室の南面配置の為、南面配置を禁止する。また、配管計画上中央は位置を禁止する。
納戸	1	NW・N・NE・W・M・E	居室の南面配置の為、南面配置を禁止する。

【0111】一方、各方位ブロック192…毎に2ポイントが与えられており、部屋が配置される部屋毎にポイントが加算され、各方位ブロック毎に2ポイントを超えないように管理され、これにより部屋が重なって配置されないようなルール化が図られている。

【0112】例えば、リビングがSE（南東）に配置されると、SEにあった2ポイントが消費され、他の部屋はSEには貼り付けができない。ここで、この方位は9方位とした一例を示しているが、16方位であってもよい。

【0113】・「部屋関係配置ルール」

「部屋隣接ルール」：部屋と部屋とが必ず隣接しなければいけないプランがあり、ここではそれをルール化している。

【0114】例えば、リビングとダイニング；ダイニングとキッチンとは隣接している。

【0115】ここで、リビングはダイニングと必ずしも隣接する必要はなく、本来離れすぎていなければ隣接不

要であるが、隣接するのが好ましいのでルールとしては隣接させている。

【0116】また、浴室とランドリー脱衣室を併せてサニタリー室としているが、浴室、洗面、ランドリー、脱衣がそれぞれ別の部屋と考えた場合には、それらの各部屋は隣接するのが好ましい。

「部屋連続間口・奥行きルール」列を形成する部屋の間口方向の合計や奥行き方向の合計は、建物外形の間口や奥行き寸法以下となるので、そのようなゾーニングはパソコン上で入力禁止される。

【0117】・「部屋位置関係ルール」

南接道「部屋位置関係禁止ルール」

例えば、対玄関、対リビング、対和室、対ダイニング、対キッチンについて、表2に記載のルールに従い、各部屋の位置関係が禁止され、これによりプランの拡散が防止されている。

【0118】

【表2】



		ルール概念	ルール設置の理由
玄 関 対 和 室	和室	離れすぎた位置に和室(応接室)は配置しない。	客を応接に直ぐに招き入れることができる。
	ダイニング	端入り玄関の場合、ダイニングは北隣接に配置しない。	ダイニングが暗くなるため。
	キッチン	端入り玄関の場合、キッチンは北隣接に配置しない。	北側に空地が無ければ暗く寒いダイニングとなるため。
	キッチン	中入り玄関の場合、キッチンは隣接は位置しない。	ダイニングが暗くなるためと、居室採光を優先するため。
	階段	離れすぎた位置に階段は配置しない。	廊下専有面積が広く居室面積比率が落ちるため。
	サニタリー	サニタリーは隣接しない(入り口を接しない。)	玄関来客時に他の家族が浴室・洗面へ行けないため。
	トイレ	トイレは隣接配置しない(入り口を接しない。)	玄関来客時に他の家族がトイレへ行けないため。
リ ビ ン グ	和室	北側に部屋一つ挟んで和室を配置しない。	和室採光がとれないため。
	和室	離れすぎた位置に和室は配置しない。	トイレや設備や戸を南面に配置しないと配置不可のため。
	キッチン	キッチンは隣接配置しない。	家事動線と生活動線が煩雑に交差するため。
	キッチン	南面で部屋一つ挟んでキッチンを配置しない。	ダイニングが暗くなるため。
	サニタリー	サニタリーは隣接しない。	遮音配慮のため。
	トイレ	離れすぎた位置にトイレは配置しない。	生活動線が長くなるため。
	トイレ	トイレは隣接配置しない。	遮音配慮のため。
玄 関 対 和 室	ダイニング	ダイニングは南隣接配置しない。	和室やダイニングの採光が取れないため。
	キッチン	キッチンは隣接配置しない。	家事動線と生活動線が煩雑に交差するため。
	キッチン	南面で部屋一つ挟んでキッチンを配置しない。	ダイニングが暗くなるため。
	キッチン	キッチンは南隣接配置しない。	リビングの配置が取れないため。
	サニタリー	サニタリーは南隣接しない。	南面に玄関とリビングが取れないため。
	トイレ	離れすぎた位置にトイレは配置しない。	生活動線が長くなるため。
	トイレ	トイレは隣接配置以外は禁止。	家事動線と生活動線の配慮。
リ ビ ン グ	キッチン	キッチンは南隣接配置しない。	リビングへの生活動線が煩雑となるため。
	階段	階段は北隣接配置しない。	キッチンの配置ができないため。
	階段	北面で階段は隣接しない。	キッチンの配置ができないため。
	サニタリー	サニタリーは北隣接しない。	キッチンの配置ができないため。
	サニタリー	北面でサニタリーは隣接しない。	キッチンの配置ができないため。
	トイレ	トイレは隣接配置しない。	キッチンを含む部屋の配置ができないため。
	サニタリー	サニタリーは南隣接しない。	生活動線が煩雑になるため。
ト イ レ	トイレ	トイレは南隣接配置しない。	生活動線が煩雑になるため。

【0119】このルールに従えば、例えば、玄関対和室では、玄関をSE(南東)に配置した場合、和室はNE(北西)及び東(E)には配置するのが禁止される。

【0120】次に、以上の説明のプランニングルールを備えた建物プラン提案システムの一例につき、図面に示すフローに従い説明する。

【0121】このデータ記録再生装置には、実施の形態1と同様に、多数の建物プラン、ユニット配置プラン(ユニットパターン)等の建物プラン演算に必要な各種部材及びそれらを選択演算する各種のプログラムが記憶または格納されている。

【0122】図31に示した建物プラン提案システム1は、電源を投入すると、データ記録再生装置に記録されたプランニングプログラムを読み込んで起動する。そして、営業担当者などを含む店員は、来店した顧客から顧客要望を聞きながら、この顧客要望をキーボード、マウス、ライトペン等のデータ入力手段により入力する。

(A) 基本情報及び要望情報の入力

この発明の実施例においては、基本情報及び要望情報は逐次入力及び訂正が可能とされ、また、これらの情報の入力方法については制限はないが、建蔽率(例えば、6

床面積比(例えば、0.65)、必要な駐車場の台数(例えば、1~3台)、部屋の最小面積、壁面後退距離(例えば、1m)、北側斜線の有無、m2当たりの建築単価(例えば17万円)、間取り(例えば、4LDK)、部屋の優先順位などの基本情報及びユーザ入力情報(要望情報)としての敷地間口、道路幅、方位、予算、駐車場台数が入力される。

【0123】(B) 敷地ゾーニングの演算と(B1) 敷地ゾーニングの選択

s101において、建築基準点及び敷地ゾーニンググリッドが読み込まれ、s102にて壁面後退線、北側斜線から北西に建築基準点を読み込まれ、s103にて建築基準点を基点に敷地ゾーニンググリッドが読み込まれ、s104にて間口寸法が検証される。

【0124】ついて、s105にて敷地間口が10m以上あるか否かが判断され、敷地間口が10mに満たない場合には、駐車場は無しとしてs107の玄関アプローチの配置に移行される。敷地間口が10m以上ある場合には、s106にて駐車場が駐車場配置ルールに従い配置される。ここで、駐車場配置ルールは、例えば、隣地境界線に接して駐車場が配置されるが、玄関アプローチ

して配置される。

【0125】について、s107にて玄関アプローチの配置が玄関アプローチ配置ルールに従い配置される。ここで、玄関アプローチ配置ルールは、間口は、1.8mで隣地境界隣接及び駐車場隣接配置とされるが、奥行きは駐車場奥行きとされる。ここで、縦2台駐車時の場合には庭の奥行きと同寸とされる。

【0126】玄関アプローチが配置されると、s108にて駐車場と玄関アプローチの重複の有無が確認される。重複がある場合には、s106に戻り、駐車場配置ルールに従い、玄関アプローチの配置が優先され、駐車場は隣地境界線から1.8m離れて配置される。

【0127】について、s108にて駐車場と玄関アプローチの重複がない場合には、s109に移行され、庭形状の演算が成される。

【0128】この庭形状の演算は、庭発生ルールに従い行われる。ここで庭の面積 $S_c$ 、間口 $W_c$ 、奥行き $L_c$ は次式により計算される。

【0129】庭面積 $S_c$ ＝敷地面積－法規建築面積（又は予算面積）－玄関アプローチ面積－駐車場面積－壁面後退面積

庭の間口 $W_c$ ＝敷地間口－玄関アプローチ間口－駐車場間口

奥行き $L_c$ ＝ $S_c / W_c$

について、s110に移行され、庭の奥行き $L_c$ と駐車場の奥行きの大小が判断され、庭の奥行きが駐車場の奥行きよりも小さい場合には、庭の形状が特定されるが、庭の奥行きが駐車場の奥行きよりも大きい場合には、s111により庭の配置を特定する中央庭形状ルール、側庭形状ルールなどを適宜設定することにより所望の庭を配置させる。について、s112において、敷地サイズと駐車場サイズのチェックが行われ、s113にて建築可能範囲（建物配置可能範囲）の探索が行われる。この建築可能範囲は、例えば、敷地図に壁面後退ライン、北側斜線、道路斜線ラインを表示し、敷地サイズ（敷地面積）から法的建築可能面積を求めることにより得られる。この場合、予算や要望部屋数から求めた建物面積とこの法的建築可能面積とを比較し、より小さい面積を要望面積データとして以降の画面に反映させて用いる。

【0130】これにより、例えば、図33に示すような敷地14内に駐車場16、玄関アプローチ171、側庭及び建物配置可能範囲22が表示された敷地ゾーニングBAが複数提供される。

【0131】について、図32に示すように、B1で複数の敷地ゾーニングの中から次のステップに移行すべき適宜の敷地ゾーニングの選択が行われる。

(C) ユニット建物の外形（建物外形バリエーション）の演算

s301にて建築可能範囲22からユニットルールに不

ルは、例えば、奥行き寸法を3375mm以上とし、1階及び上階（2階など）に応じて上限を設ける。間口寸法を凸部では1800mm以上、L型凹部では900mm以上、中凹部では1800mm以上と設定している。これらのルールに合致しない部分の削除が行われる。

【0132】について、s302にて建物外形の整形が行われる。ここでは、L型形状や凹型形状を矩形に変形する矩形変形ルールにより外形が整形される。面積調整は行われない。これにより、建物外形の1又はそれ以上のパターンが演算により得られるので、C1にて所望の外形が選択される。

(D) 宅内ゾーニングの演算

s401及びs402のループにて顧客の所望する部屋を配置する。s402にて配置する部屋を全て配置が完了したら、s403に移行して、順に、一つの方位について部屋が重複することを制限する「部屋方位配置ルール」（表1）に従い部屋の重複がチェックされる。について、部屋間の動線距離などの理由で方位上の配置関係を制限する「部屋位置関係禁止ルール」に従い、隣接禁止条件のチェックがなされる。について、必ず隣接しなければいけない部屋間を制限する「部屋隣接ルール」に従い隣接条件のチェックがなされ、建物外形内に部屋が必ず納まることを確認する「部屋連続間口・奥行きルール」に従い間口・奥行きサイズチェックが行われる。

【0133】これにより、例えば、図14に示すようなリビング・ダイニング（LD29）位置、和室30位置、キッチン31位置、浴室32位置、洗面33位置、トイレ34位置、階段18位置、玄関17位置等の宅内の概略の配置計画（宅内ゾーニングDA）が演算されて提案される。ここで、宅内ゾーニングDAの提示が複数ある場合には、所望の宅内ゾーニングDAが選択されて次のステップに移行される。

(F) 宅内レイアウトの演算

s601にて(D)で選択された宅内ゾーニングDAを基にして、各部屋に対する図24及び図25に示す形状及び方位を取得し、について、s602において、各部屋の形状を矩形により配置する（例えば、図26）。

【0134】について、s603に移行して、優先順に1つの部屋（例えば、リビング（2））を抽出し、s604にてその抽出した部屋の間口及び奥行きが最大であるか否かを判断する。ここで、最大（max）である場合には、s603に戻り次の優先順位の部屋（例えば、和室）を選択する。

【0135】選択した部屋の間口及び奥行きが最大でない場合には、s605に移行して部屋の大きさを単位セル分、間口及び奥行きの双方を増加させる。

【0136】例えば、図27では、リビングが拡大され、図28では、図27に加えて和室が増大されている。

屋の全てにおいて、間口、奥行き合計と建物外形の間口・奥行きが等しいか否かが確認されて、等しい場合には宅内レイアウトが終了される。s 606にて等しくない場合には、s 603に移行される。

【0138】以上、本発明の実施の形態を図面により詳述したが、本発明の具体的な構成はこれらの実施の形態に限られるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲の設計の変更等があっても本発明に含まれる。

【0139】例えば、上述の発明の実施の形態2では、(C') ユニット建物の外形(建物外形バリエーション)が演算されたが、実施の形態1で示したユニットパターン28の演算法により演算されたユニットパターン28の外形のみの表示を行ってもよい。

【0140】また、そのユニットパターン28に基づきこだわり情報11や顧客の要望する主要空間の位置関係の情報から顧客要望に応じたゾーン配置基準などのプラン基準データベースなどを利用することにより、顧客のこだわりに応じた宅内(間取り)ゾーニングを演算してもよい。

【0141】また、この発明の実施の形態では、s 603に示す部屋の拡大の優先順位が予め定められていたが、発明の実施の形態1で説明したように、顧客の拘り情報がある場合、例えば、リビングより和室の大きさをこだわる顧客に対しては、その優先順位をリビングと和室の優先順位を変更できるようにするなどしてもよい。

【0142】また、基準セルを説明するために発明の実施の形態2では、各部材の寸法を明記しているが、これらの寸法はユニット建物の寸法に応じて適宜決定されるものであり、ここに表示された寸法には限定されない。

【0143】また、以上の実施の形態では、ユニット建物について説明したが、木造住宅やツーバイフォー工法の住宅などにも用いることができる。

【0144】

【発明の実施の形態3】以下に、この発明の実施の形態1又は2の応用例又は利用例を発明の実施の形態3として図面に基づいて説明する。発明の実施の形態1又は2と同一乃至均等な部位部材は同一番号を付して詳細な説明は省略する。

【0145】この発明の実施の形態3では、手書きにより修正された建物内ゾーニング(宅内ゾーニングDAa)の提案の一例が説明され、発明の実施の形態1及び2に記載の建物プラン提案システム、建物プランの提案方法及び建物プラン提案装置が利用されている。

【0146】すなわち、発明の実施の形態1及び2において各演算手段により演算され、各プラン出力手段により出力された演算結果は、営業担当者の手持ち資料として利用され、その出力結果に営業担当者の手書きのコメントが付与された形で顧客に提案される。また、この発明の実施の形態3では、各プラン出力手段により出力さ

入力手段により修正可能とされている。発明の実施の形態1又は2と比較した主な追加機能(変形又は改良点)は次のとおりである。

【0147】・敷地ゾーニングBの検討

敷地ゾーニングBは自動発生に加えて駐車場16の配置や建物配置(建物外形線19)について、画面上で営業担当者が配置変更することにより、顧客の要望に応じた修正を行える。

・宅内レイアウトFの修正及び入力

選択した宅内ゾーニングEから発生した宅内レイアウトF(部屋形状及び位置)について、画面上で営業担当者が検討し、必要な修正を行える。

・プラン評価の数値表示

部屋の広さや動線距離などを画面上に数値表示し、営業担当者自身が考えながら敷地ゾーニングやレイアウトを検討し、修正を行える。

・住宅性能評価の提案

プラン出力と同時にQ値及び耐震性能などの住宅性能評価表が出力され、CS(顧客満足)の上昇に繋がる。

・プラン提案方法

「営業の感」や経験とパソコンの処理能力をうまく活用し、プラン出力手段により出力された出力図面をフリーハンドでトレースしたり、提案言語集等のノウハウブックを利用してコメントを出力図面に書き込むことができる。これにより、営業担当者の技能を顧客に示すことができる。

【0148】(A) 基本情報及び要望情報の入力

この発明の実施の形態3において、基本情報及び要望情報は逐次入力及び訂正が可能とされ、また、これらの情報の入力方法については制限はない。たとえば、基本情報としては、一般的なアンケート形式により、住所、氏名、年齢等から、家族構成、予算、プランニングの要望の有無、家族のそれぞれの生活についてのアンケート、住宅へのイメージやこだわりのアンケート、持ち込み家具リストなどである。また、敷地情報、敷地ゾーニングに必要な外部空間、駐車台数などの敷地ゾーニング情報等のプランニングに必要な情報が入力される。

【0149】また、この発明の実施の形態3では、図34に示すように、住宅地図や謄本(地積図)等から建て替えを希望する敷地14及びそこに建設されている既存建物41に加えて隣接敷地42とその隣接敷地42に建てられている隣接建物43の各形状が敷地ツールから入力されて敷地図AA(不図示)が作成される。この敷地概略図AAはプリントアウトなどにより出力され、さらに敷地や建物形状、間取り、開口位置等の情報を実測や目測等により入手して営業担当者が手書きにより書き込む。これにより、ラフな敷地図概略AAaが作成されこの敷地概略図AAaが敷地診断の準備に使用される。なお、この図34では、建物外形線19内に一階の間取りが、欄外45に描かれている。

にして顧客情報、基本情報等の必要な修正を入力して、修正された敷地図AAが図35のように作成される。ここで、この図35には、既存建物41を含む敷地図AAが描かれている。

【0151】について、この修正された情報及び敷地図AAを基にして隣接建物43の影響による既存建物41の日照状況(図36)、隣接建物43の影響による敷地14の日照状況(図37)、敷地の風速情報(図38)などが演算されて出力される。図36及び図37において、符号46で示される白色の部分は太陽の照射されている日向部分を示し、符号47で示される黒色の部分は建物などにより太陽光が遮られた日影部分を示している。

【0152】(Bb)敷地ゾーニングの検討と修正  
敷地図AAは、図39に示すように、法規等の修正をすることで敷地14内に法規に則して壁面後退ライン48、道路斜線ライン49が表示される。また、必要に応じて北側斜線が表示される。これにより、敷地面積から法的建築可能面積が求められ、予算や要望部屋数から求めた建物面積と比較し、より小さい面積を要望面積データとして以降の画面に反映させる。

【0153】この要望面積データを基にして、(C)ユニットパターン28の演算が行われる。この発明の実施の形態3では、図40に示すように、多数のユニットパターン28の中、符号44で示される選択ボックス内に3〜4例が縦一列に選択可能に配列されて表示され、4つの敷地図AAが画面上に並列表示されている。

【0154】これらの敷地図AA…には、営業担当者が画面上で操作することにより、たとえば、選択ボックス44内から適すると思われるユニットパターン28を選択してドラッグ&ドロップなどの手法で敷地図AAに転記することができる。また、この敷地図AAには、営業担当者がツール(作図用の部品)を利用してドラッグ&ドロップなどの手法で駐車場16の位置を書き込むことができる。これにより、図41に示すように、駐車場16及びユニットパターン28が配置された敷地ゾーニングBAの4例が一画面上に表示される。各敷地ゾーニングBAには各プランを選択したコンセプトが各吹き出し45内に表示されている。

【0155】これにより、この発明の実施の形態3では、コンピュータが演算により提案したユニットパターン28を参照しつつ、顧客の要望事項や基本情報を考慮して営業担当者が次のステップ(宅内ゾーニング)に移行すべき基礎データとなるユニットパターン28の配置を自由に変更することができる。もちろん、(A)基本情報及び要望情報の入力の修正を行うために「お客様情報ボタン25」、「敷地情報ボタン26」など又はその他のボタンを利用して、最初の画面に戻ってもよい。

【0156】なお、ユニットパターンの変更を行った場

トを参照することが好ましい。大幅な修正は法的基準を満たさなかったり、コストの上昇をもたらすこともある。

【0157】(Da) 宅内ゾーニングの検討と修正  
(Ff) 宅内レイアウトの修正)

ユニットパターン28に基づき、図42に示すように、宅内(間取り)ゾーニングDAの例が多数演算されて表示される。この図では、符号Gは玄関、符号Kはキッチン、符号Dはダイニング、符号UPは階段、符号Lはリビング、符号Saはサニタリー、符号Wは和室、符号Tはトイレである。前述の図15で表示されたような各宅内ゾーニングDAのコンセプト(例えば、「リビングと和室をつなげ、広く使う。」等)はこの画面では表示されていない。しかしながら、このコンセプトは各パターンに固有のものであり、営業担当者の手元試料として何時でも出力可能とされて、例えば、顧客に説明する際の営業担当者の手元資料として出力されて利用される。

【0158】ここで、提案された宅内ゾーニングDAの中、一つの宅内ゾーニングDAを選択するとその宅内ゾーニングDAに対応して符号50で示す拡大枠が表示される。この拡大枠50内には選択された宅内ゾーニングDAを満たす宅内レイアウトEAが表示され、併せて各居室の面積が演算されて数値により表示される。また、画面上で各符号間を指定することにより各居室間の距離(動線距離)が表示される。これにより、営業担当者は、この数値を基準として顧客の要望事項に対しての宅内レイアウトEAの満足度を確認することができる。複数の宅内ゾーニングDA…を選択して、複数の宅内レイアウトEA…を表示して相互に比較して最適な宅内レイアウトEAがどれかを比較検討できるように構成してもよい。

【0159】満足度を満たさない場合、またはより顧客の要望を満たすためには、基本情報及び要望情報の入力の修正を行うことができる。例えば、部屋の面積を増やしたり、動線を短くするには不必要な部屋を割愛すること、すなわち、子供部屋の要望部屋数を2室から1室に変更する等の変更である。これにより、各居室の面積を増大させたり、各指摘箇所の動線を短くすることができる。いずれも、選択されたユニットパターン28の範囲内での変更であるが、場合によっては最初の画面まで戻った変更でもよい。

【0160】また、この発明の実施の形態3では、営業担当者は画面上での手動による操作によりこの宅内ゾーニングDA(又は宅内レイアウトEA)を修正することができる。例えば、図43(a)に示す、コンピュータでアウトプットされた宅内レイアウトEAに対して、図43(b)に示すように、階段、リビングの面積を減少させ、和室の面積を増大させることが可能である。この変更は、各居室間の境界線をドラッグして単位セルづ

り、図43(b)に示すように、玄関から各居室への動線確保のための通路51が確保された修正後の宅内レイアウトEAを得ることができる。

【0161】(Da)で選択又は修正された宅内レイアウトEAを特定して次のステップに進むと、以前に選択された敷地ゾーニングBA上にこの宅内レイアウトEAがレイヤーなどにより重合されて、図44に示すように、合成画面Sが表示される。この合成画面Sにおいても、図42と同様に、各居室の面積が数値により表示され、また、画面上で各符号間を指定することにより各居室間の距離(動線距離)が表示される。これにより、営業担当者は、この数値を基準として顧客の要望事項に対する満足度を再確認することができる。

【0162】(J)営業担当者の手書きによるゾーニングプランの提案

合成画面Sを出力しこれを下敷きとして、営業担当者は顧客の要望事項を考慮しつつ、手書きによりゾーニングを行う。この場合のゾーニングは、居室毎に色分けしたり、各部屋形状を丸に変更したりなど、ゾーニングの専門家がゾーニングを行う場合と同様に行う。予め、宅内レイアウトの下書きがあるので、営業担当者は実質的にトレースを行うだけでよい。また、各ステップでの提案に付されているコンセプトが営業担当者の手元に出力されているので、営業担当者は提案のゾーニングのコンセプトを書き写せばよい。

【0163】これにより、図45に示すようなゾーニング計画図(手書きによる宅内ゾーニングDAa)を作成することができる。ここで、この図45では、一階の建物内(宅内)ゾーニングDAa1、二階の建物内(宅内)ゾーニングDAa2に加えて、将来の2世帯同居に向けてのリフォーム案としての二階の建物内(宅内)ゾーニングDAa3が提示されている。このように、この発明の建物提案システムを用いることにより、専門家が行うゾーニングと同様なゾーニング計画図をゾーニング経験の少ない営業担当者でも迅速に提案することができる。これにより、営業担当者(プラン提案者)が顧客と対話式に意思疎通を図りながら建物としての最適提案を行うことができる。

【0164】

【発明の効果】以上説明したように、請求項1記載の建物プラン提案システム、請求項4記載の建物プランの提案方法又は請求項5記載の建物プラン提案装置によれば、建物プラン演算に必要な顧客の基本情報及び要望情報から1又はそれ以上の敷地ゾーニングが演算され、その敷地ゾーニングに基づき基本情報及び要望情報から1又はそれ以上の建物内ゾーニングが演算され、その建物内ゾーニングと基本情報及び要望情報から1又はそれ以上の建物内レイアウトが演算され、その建物内レイアウトと基本情報及び要望情報から1又はそれ以上の建物プ

ランは、顧客の要望が反映されているので、顧客の要望に応じた最適建物プランの提案が行える。

【0165】請求項2記載の建物提案システムまたは請求項6記載の建物プラン提案装置によれば、建物プラン演算に必要な顧客の基本情報及び要望情報から敷地ゾーニングが演算され、その敷地ゾーニングに基づき基本情報及び要望情報及び前記プランニングルールから1又はそれ以上のユニットパターン又は建物ユニットの外形が演算され、そのユニットパターン又は外形に基づき基本情報及び要望情報から1又はそれ以上の建物内ゾーニングが演算され、その建物内ゾーニングと基本情報及び要望情報から1又はそれ以上の建物内レイアウトが演算され、その建物内レイアウトと基本情報及び要望情報から1又はそれ以上の建物プランが演算されるので、このようにして得られた建物プランは、ユニットパターンを満たし顧客の要望に応じた最適建物プランの提案が行える。

【0166】これにより、ユニット建物のプラン提案者が顧客の要望を取り入れてユニット建物としての最適な提案を行うことができる。また、営業担当者は、提案された建物プランの全てがユニット建物のプランニングルールを満たすので、補強方法等の説明を行ってもユニット建物によるプランの制約が顕在化されることがない。

【0167】請求項3記載の建物プラン提案システムによれば、建物内ゾーニング、建物内レイアウト、建物プランとがプラン出力手段により出力され、また、これらの建物内ゾーニング、建物内レイアウト、建物プランは要望事項に対応して評価手段により評価されるので、顧客の要望がこれらのプランに反映されているか否かの判定が営業担当者により即座に理解され、顧客との対話型のプラン提案を強力に支援することができる。

【0168】これにより、プラン提案者が顧客と対話式に意思疎通を図りながら建物としての最適提案を行うことができる、という実用的な効果を奏することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態に係る建物プラン提案システム(または装置)の全体構成を示す図である。

【図2】図1の建物プラン提案システムを用いた建物プラン提案方法を説明する図である。

【図3】「こだわり」の選択例を説明する図である。

【図4】図3で「庭にこだわる」を選択した場合の画面例である。

【図5】図2の基本項目を説明する図である。

【図6】図2の基本情報(基本条件アンケート)を設問する場合の画面の一例である。

【図7】画面上に表示された実施例の敷地図を示す図である。

【図8】図2のこだわりを質問より把握するヒアリング

【図 9】画面上に提示される要望整理シートの内容を説明する図である。

【図 10】敷地ゾーニングの一例を説明する図である。

【図 11】敷地ゾーニングの変形例を説明する図である。

【図 12】敷地ゾーニングの選択画面例である。

【図 13】ユニットパターンの一列を示す図である。

【図 14】間取りゾーニングの一例を説明する図である。

【図 15】宅内ゾーニングの一覧画面である。

【図 16】宅内ゾーニングの選択画面である。

【図 17】宅内レイアウトの一覧画面である。

【図 18】宅内レイアウトの選択画面である。

【図 19】建物プランの一覧画面である。

【図 20】建物プラン検討画面である。

【図 21】間取りゾーニングの修正状況を説明する図である。

【図 22】間取りゾーニングが内観イメージと連動する旨を説明する図である。

【図 23】顧客の真の要望を引き出すための提案例である。

【図 24】図 24 ( a ) ～ ( f ) は、最小部屋形状ルールに従う各部屋の最小単位を説明する平面図である。

【図 25】図 25 ( a ) ～ ( h ) は、最小部屋形状ルールに従う各部屋の最小単位を説明する平面図である。

【図 26】部屋整形ルールに従った各部屋の整形工程を説明する図である。

【図 27】部屋整形ルールに従った各部屋の整形工程を説明する図である。

【図 28】部屋整形ルールに従った各部屋の整形工程を説明する図である。

【図 29】部屋方位配置ルールを説明するための平面図である。

【図 30】外形基準セルを説明するための敷地ゾーニンググリッドを説明する図である。

【図 31】実施の形態 2 に係る建物プラン提案システムのフローを示す図である。

【図 32】実施の形態 2 に係る建物プラン提案システムのフローを示す図である。

【図 33】敷地ゾーニングの他の例を示す図である。

【図 34】手書きにより加筆した敷地概略図である。

【図 35】周辺建物を加えた既存建物の敷地図である。

【図 36】既存建物への日照状況を説明する図である。

【図 37】敷地への日照状況を説明する図である。

【図 38】敷地の風速情報を説明する図である。

【図 39】実施の形態 3 の敷地概略図である。

【図 40】ユニットパターン 28 を選択又は修正する画面例を説明する図である。

【図 41】画面上に表示された敷地ゾーニングを説明する図である。

【図 42】実施の形態 3 に係る宅内ゾーニングの一覧において、選択された宅内ゾーニングに対応する宅内レイアウトを拡大枠 50 内に表示した例を示す図である。

【図 43】宅内レイアウトの手動による修正の過程を説明する説明図であり、( a ) は演算により出力された宅内レイアウトを示し、( b ) は手動による修正後の宅内レイアウトを示す。

【図 44】実施の形態 3 に係る宅内レイアウトと敷地ゾーニングの合成画面を説明する図である。

【図 45】トレース手書きによるゾーニング計画図である。

【符号の説明】

- 1 : 建物プラン提案システム
- 2 : 入力手段
- 3 : 出力手段 ( プラン出力手段 )
- 3 A : 画面
- 4 : コンピュータ
- 11 : こだわり情報
- 12 : こだわり例
- 13 : 基本質問項目例
- 14 : 敷地
- 15 : 要望整理シート
- 16 : 駐車場
- 17 : 玄関
- 171 : 玄関アプローチ ( 玄関 A P )
- 18 : 階段
- 19 : 建物外形線
- 191 : 外形基準セル
- 192 : 方位ブロック
- 20 : 風の方向
- 21 : 視線ポイント
- 22 : 建物配置可能範囲
- 23 : お勧め度
- 24 : プラン数表示欄
- 25 : お客様情報ボタン
- 26 : 敷地情報ボタン
- 27 : 宅内ゾーニングボタン
- 28 : ユニットパターン
- 28 a : 建物ユニット
- 29 : リビング・ダイニング L D
- 30 : 和室
- 31 : キッチン
- 32 : 浴室
- 33 : 洗面
- 34 : トイレ
- 35 : パターン数表示欄
- 36 : 敷地ゾーニングボタン
- 37 : 個別評価欄
- 38 : 宅内レイアウトボタン

40: プランアップボタン

41: 既存建物

42: 隣接地

43: 隣接建物

44: 選択ボックス

45: 吹き出し

46: 日向部分

47: 日影部分

48: 壁面後退ライン

49: 道路斜線ライン

50: 拡大棒

51: 通路

A: 入力情報

A1: 基本情報

A2: 敷地ゾーニング演算情報

A3: 宅内ゾーニング演算情報

A31: ユニットパターン演算情報

A4: 宅内レイアウト演算情報

A5: 住宅プラン演算情報

B: 敷地ゾーニング演算手段 (またはプログラム)

B1: 敷地ゾーニング選択手段 (またはプログラム)

C: ユニットパターン演算手段 (またはプログラム)

D: 建物内 (宅内) ゾーニング演算手段 (またはプログ

ラム)

E: 建物内 (宅内) ゾーニング選択手段 (またはプログラム)

F: 建物内 (宅内) レイアウト演算手段 (またはプログラム)

G: 建物内 (宅内) レイアウト選択手段 (またはプログラム)

H: 建物 (住宅) プラン演算手段 (またはプログラム)

I: 建物 (住宅) プラン選択手段 (またはプログラム)

J: プラン評価手段 (またはプログラム)

AA: 敷地図 (敷地概略図)

AAa: (手書きを付した) 敷地概略図

BA: 敷地ゾーニング

DA: 建物内 (宅内) ゾーニング

DAa: 手書きによる建物内 (宅内) ゾーニング

DAa1: 一階の建物内 (宅内) ゾーニング

DAa2: 二階の建物内 (宅内) ゾーニング

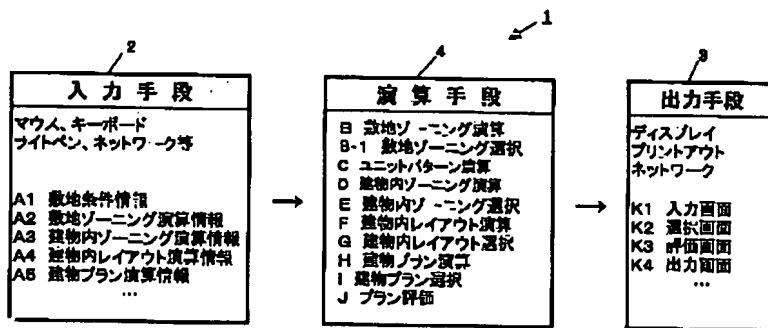
DAa3: 二階の建物内 (宅内) ゾーニング (リフォーム案)

EA: 建物内 (宅内) レイアウト

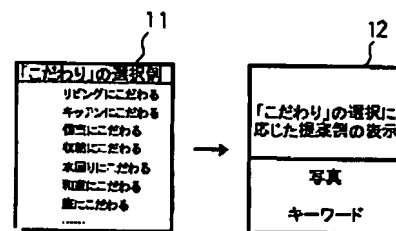
HA: 建物 (住宅) プラン

S: 合成画面

【図1】



【図3】



【図4】

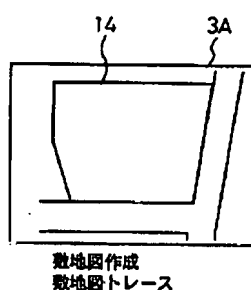
【図6】

3A

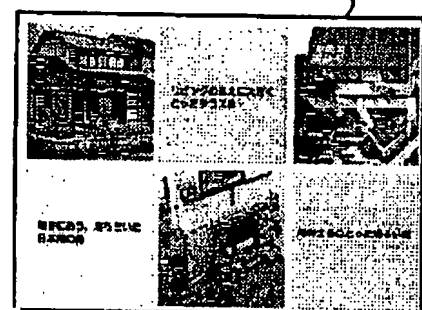
・家族構成は?  
親( )人 子( )人  
・必要部屋数は?  
2LDK 3DK..  
・予算は?  
1500万 2000万 ...  
etc

基本条件アンケート

【図7】

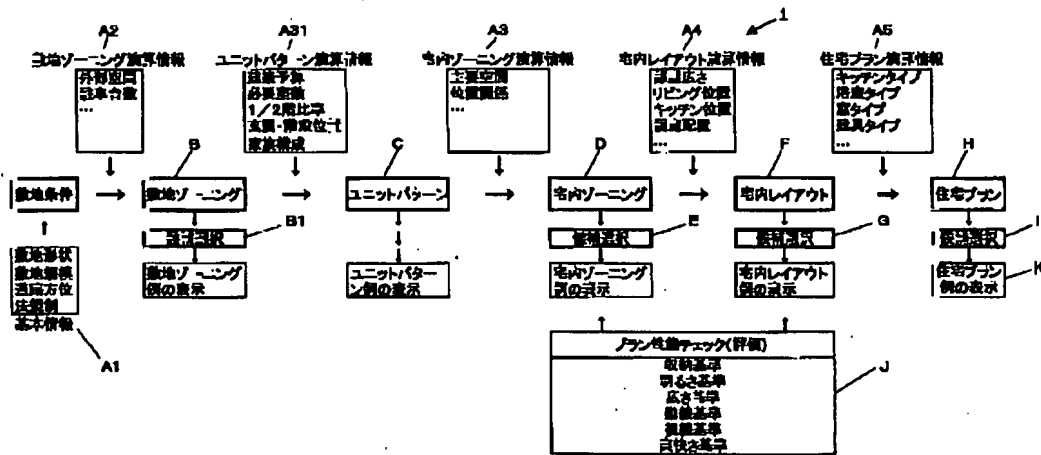


3A



こだわりヒアリング  
例) どんな庭?

【図2】

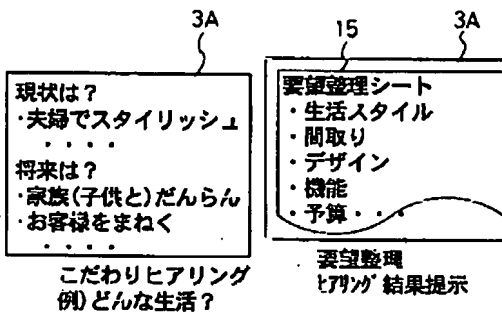


【図5】

【図8】

【図9】

基本質問項目	
Q1	家族構成(両親、主人、奥様、男女別の子孫情報など)
Q2	住まいに対する要望(2階建て住宅か否か)
Q3	予算(概算的に選択)
Q4	駐車スペースと必要台数(Q.1, 2...)
Q5	洋室の数(主寝室・子供室以外に洋室は必要か: Q.1, 2...)
Q6	和室の広さは広いのがよいか
Q7	和室の数(Q.1, 2...)
Q8	和室の広さは広いのがよいか
Q9	和室はリビングとつながっている方がよいか否か
Q10	キッチンダイニングとのつながり (オープン型・半オープン型・半クローズ・クローズ...)
Q11	キッチンは、水回りに隣接している方がよいか
Q12	ドア、窓、通気についての希望 (ドア、窓はできるだけワイドサイズ、窓はできるだけ出窓、通気はできるだけ別室...)
Q13	敷地条件(第1種低層住居専用地域・臨海部、要配慮...)

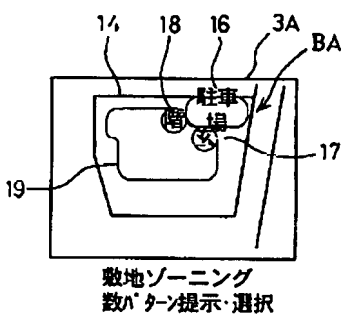


【図13】

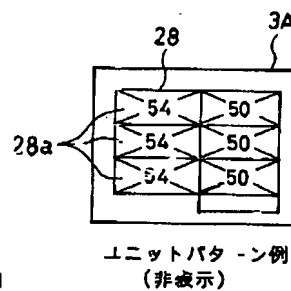
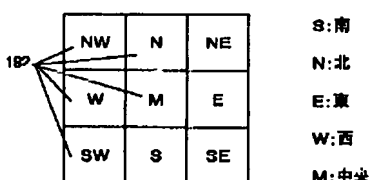
【図21】

【図10】

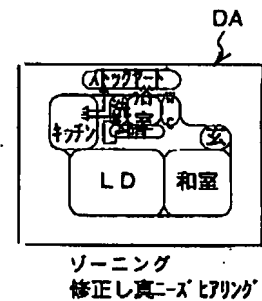
【図11】



【図29】

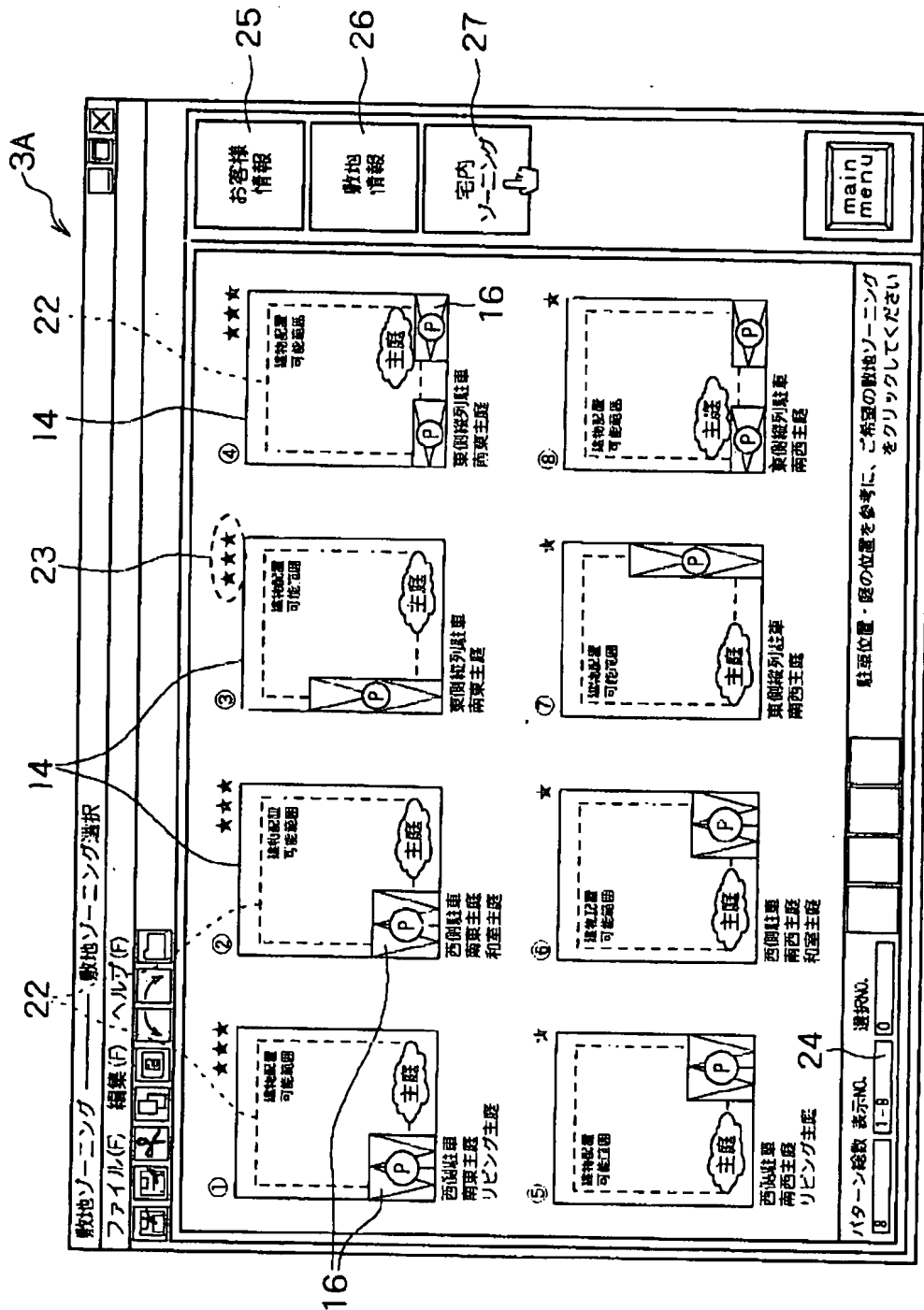


【図14】

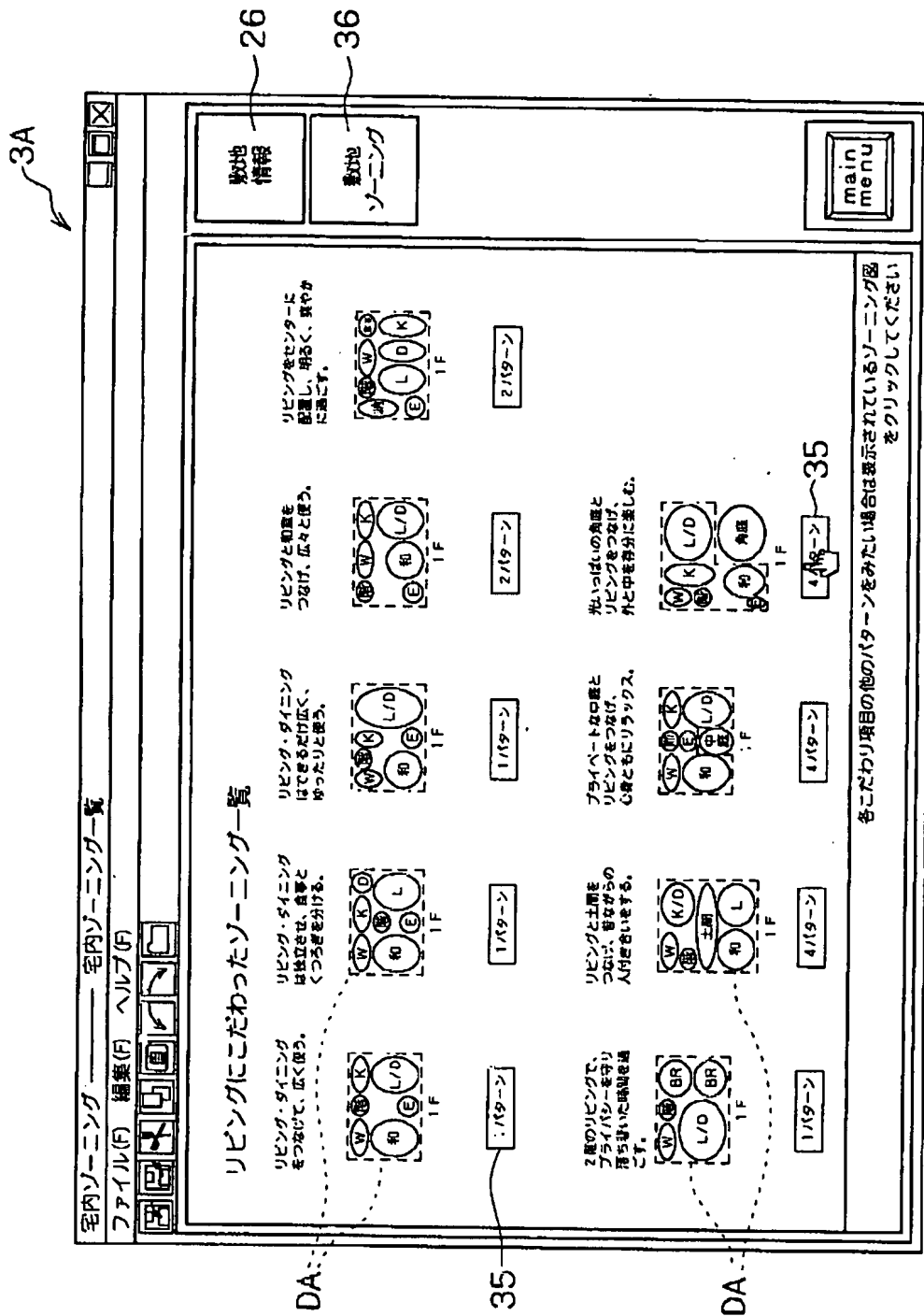




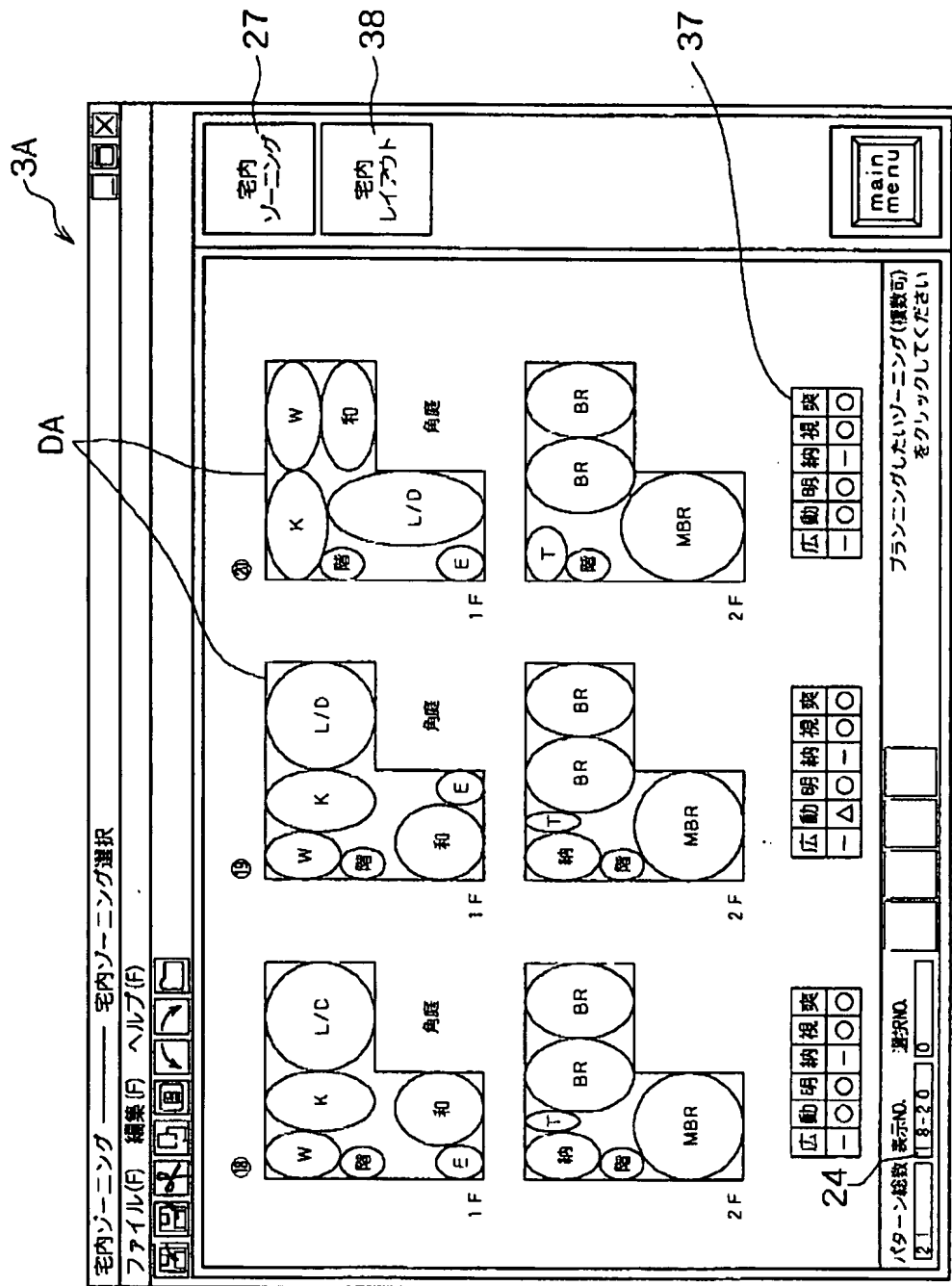
【図12】



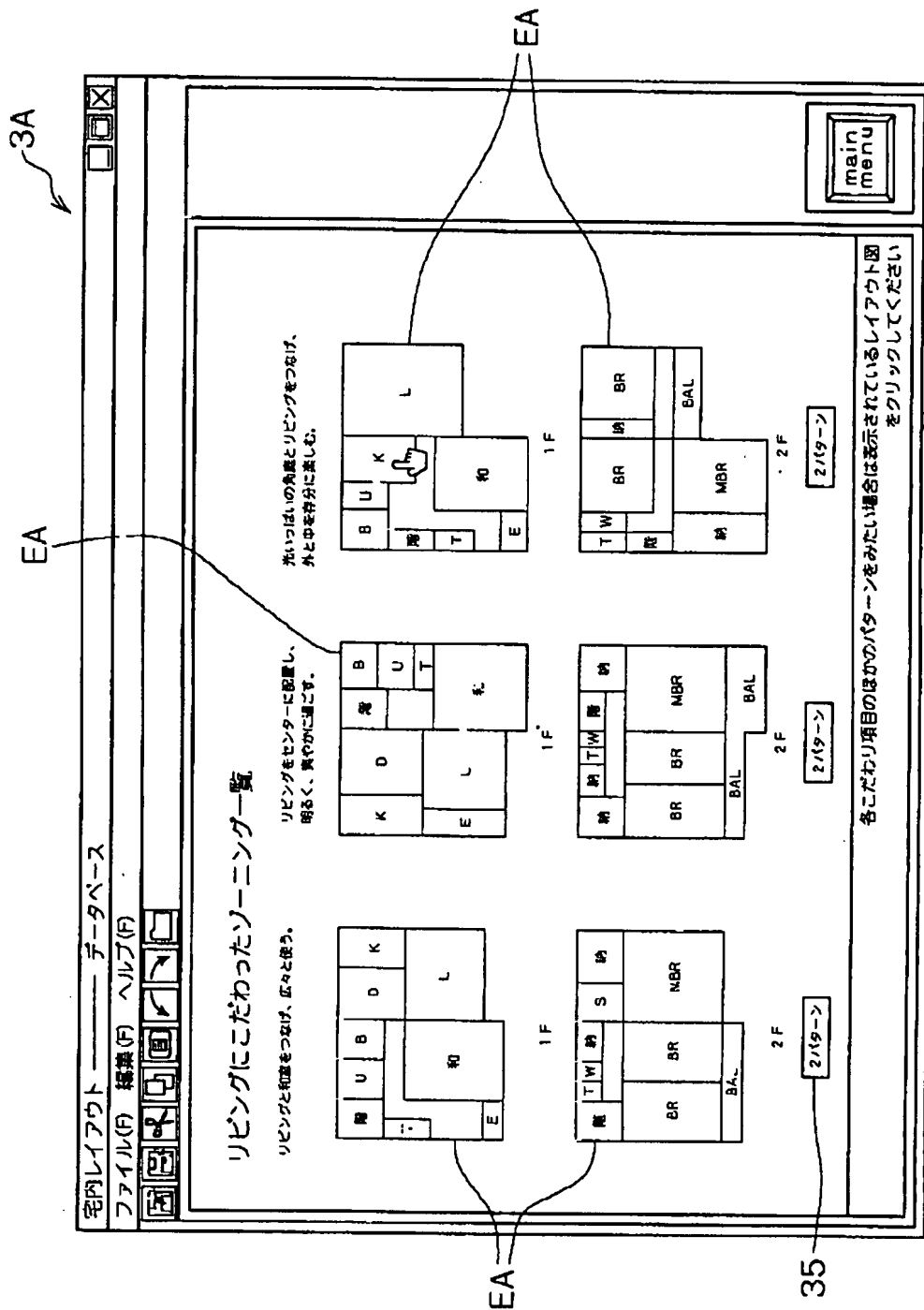
【図15】



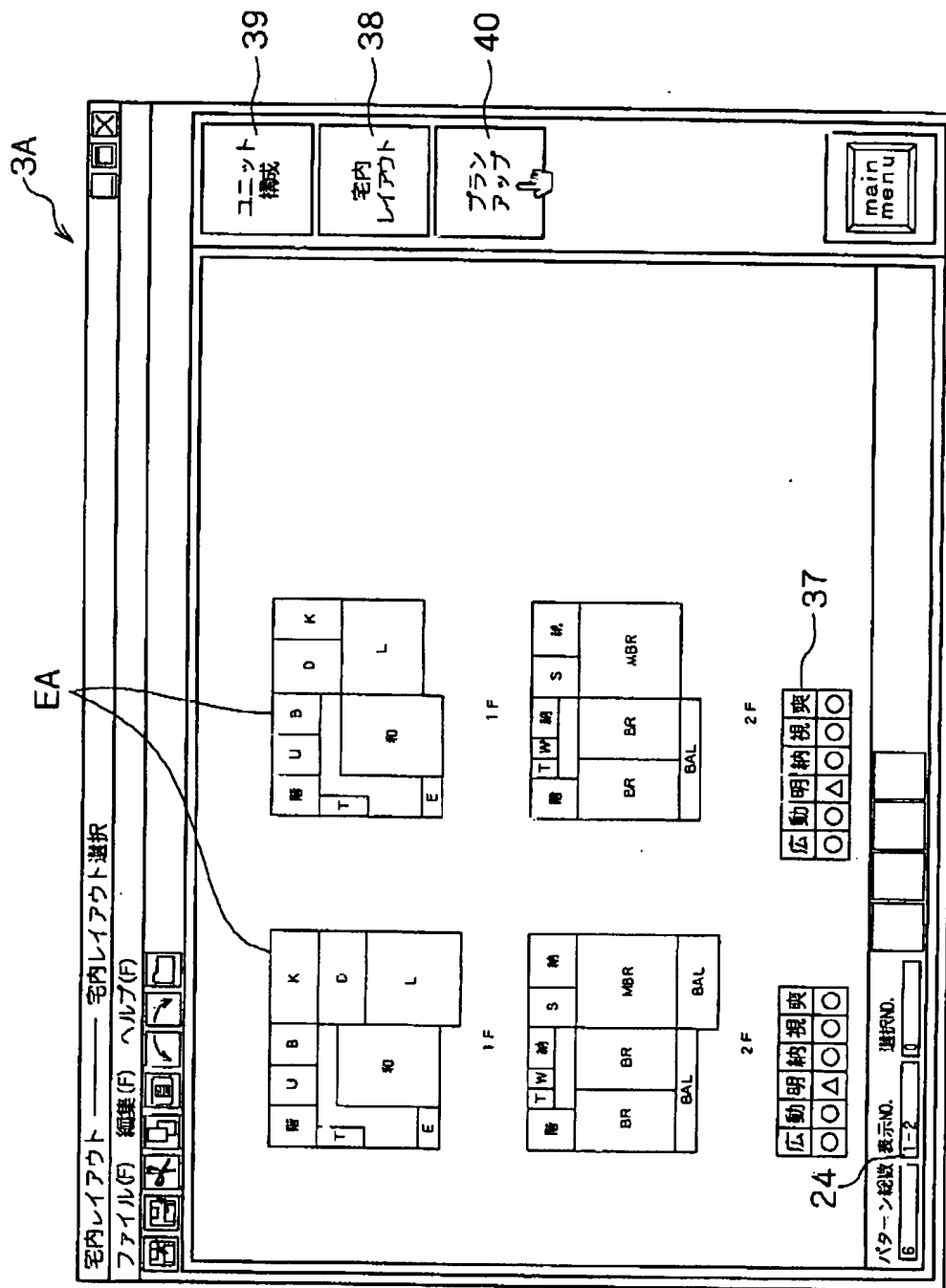
【図16】



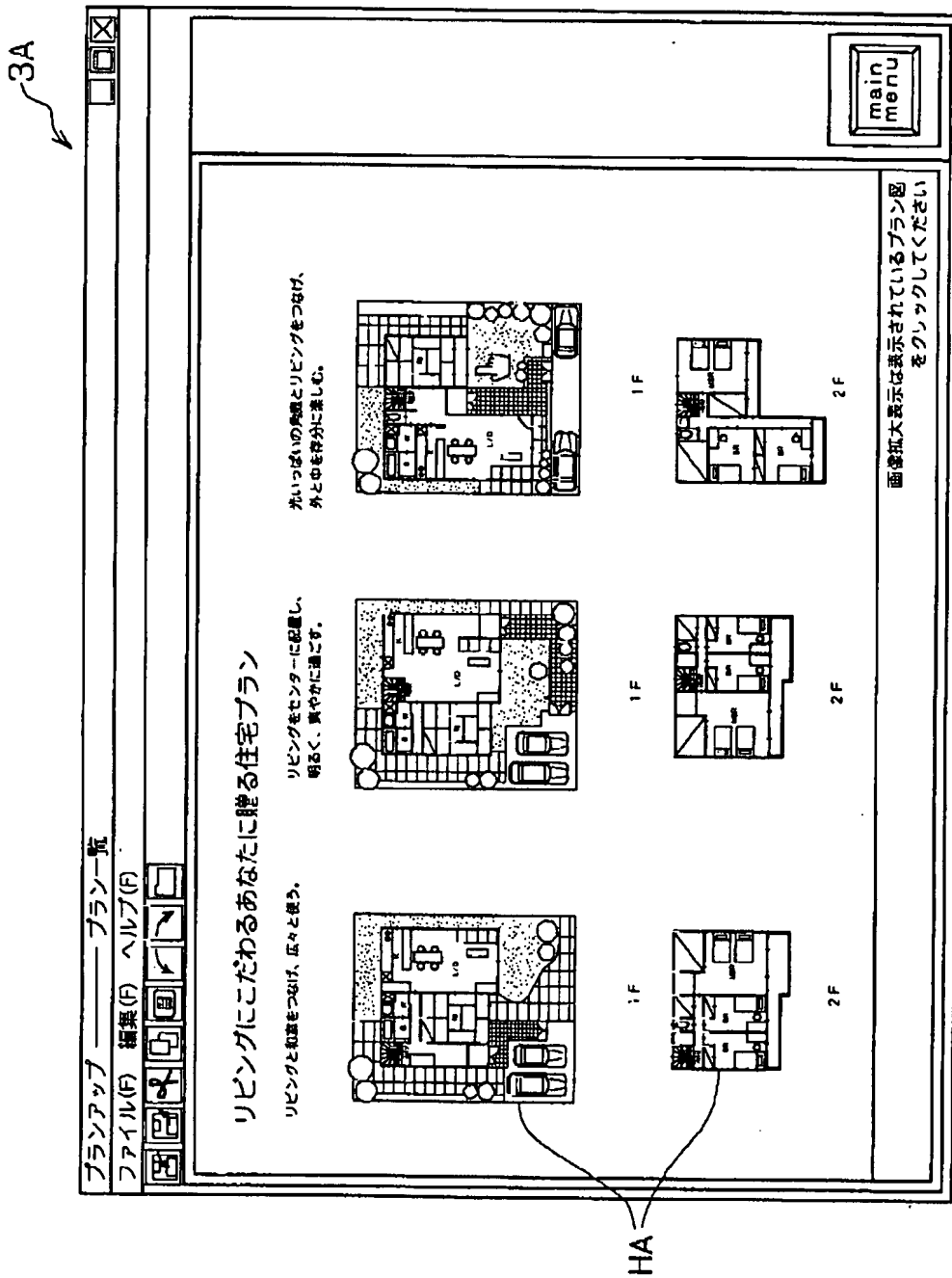
【図17】



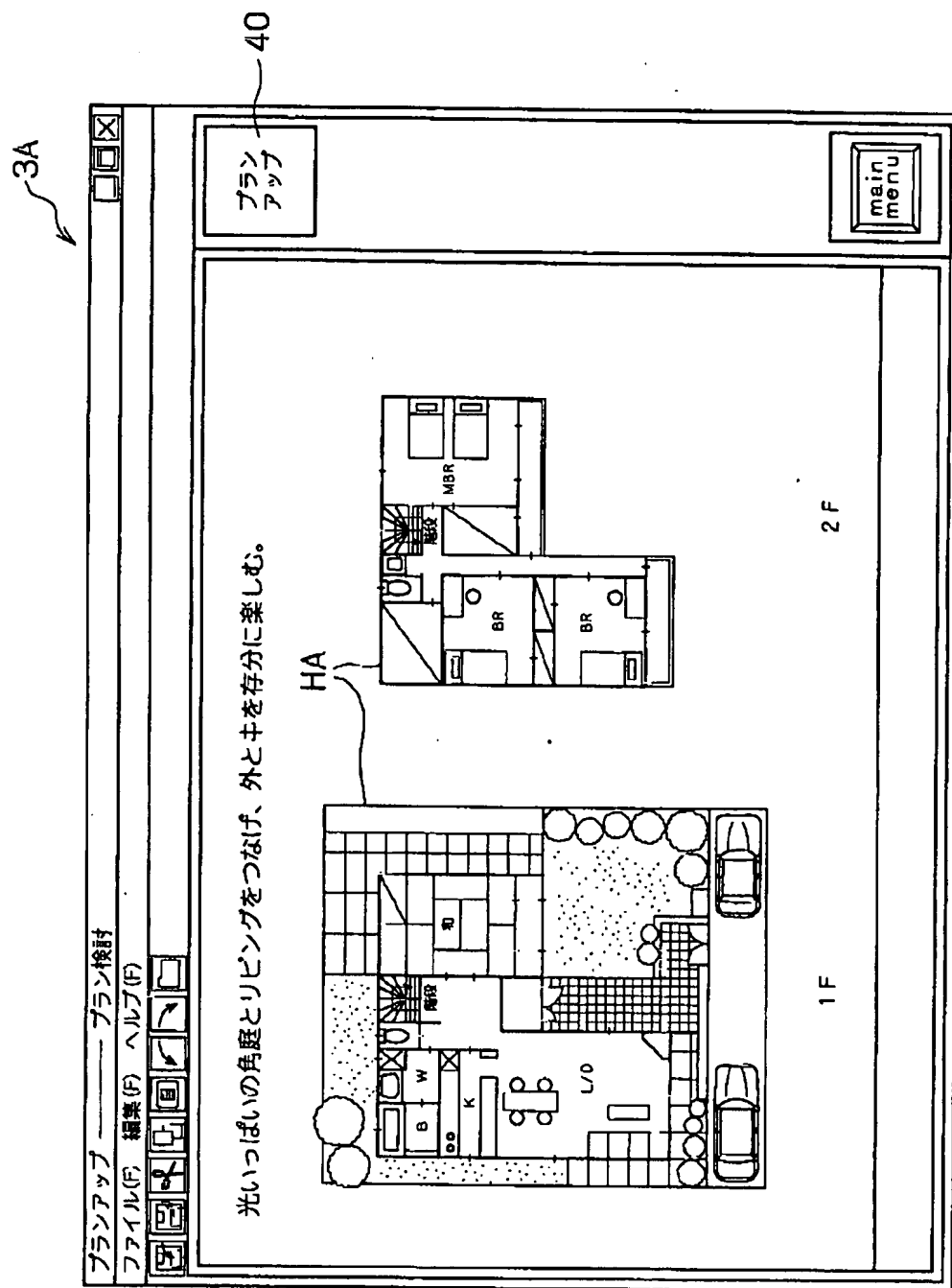
【図18】



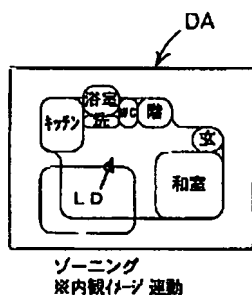
【図19】



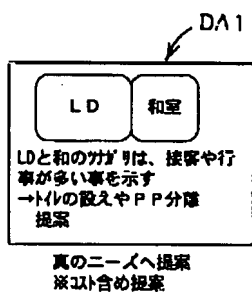
【図20】



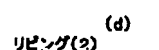
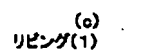
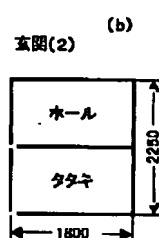
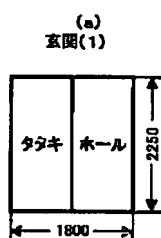
【図22】



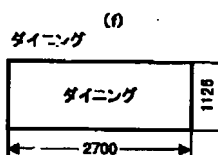
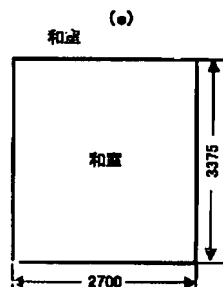
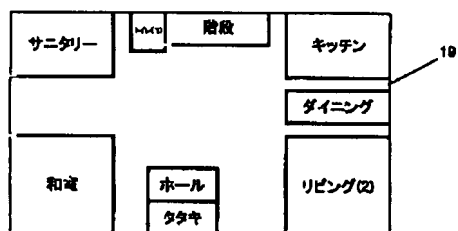
【図23】



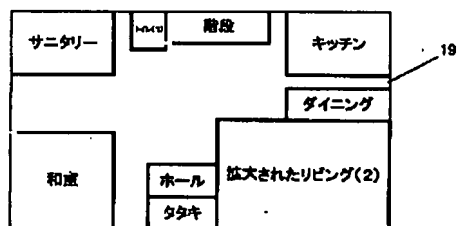
【図24】



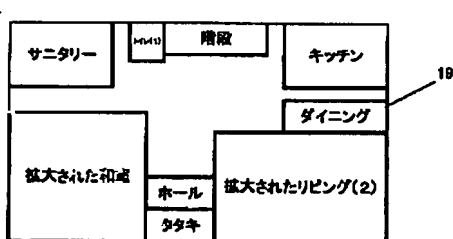
【図26】



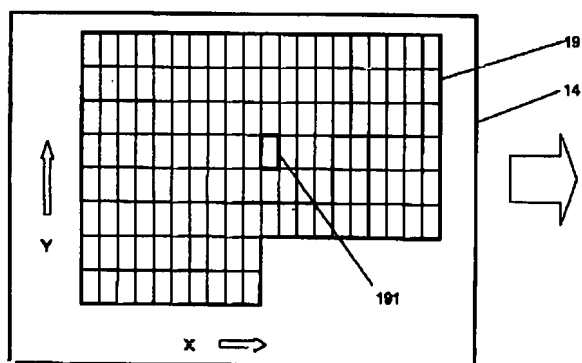
【図27】



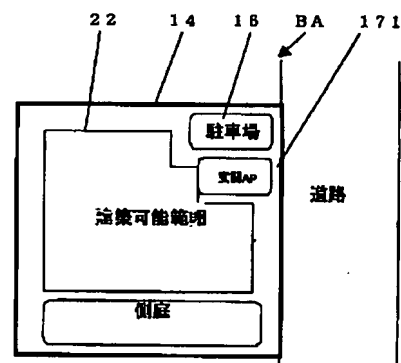
【図28】



【図30】

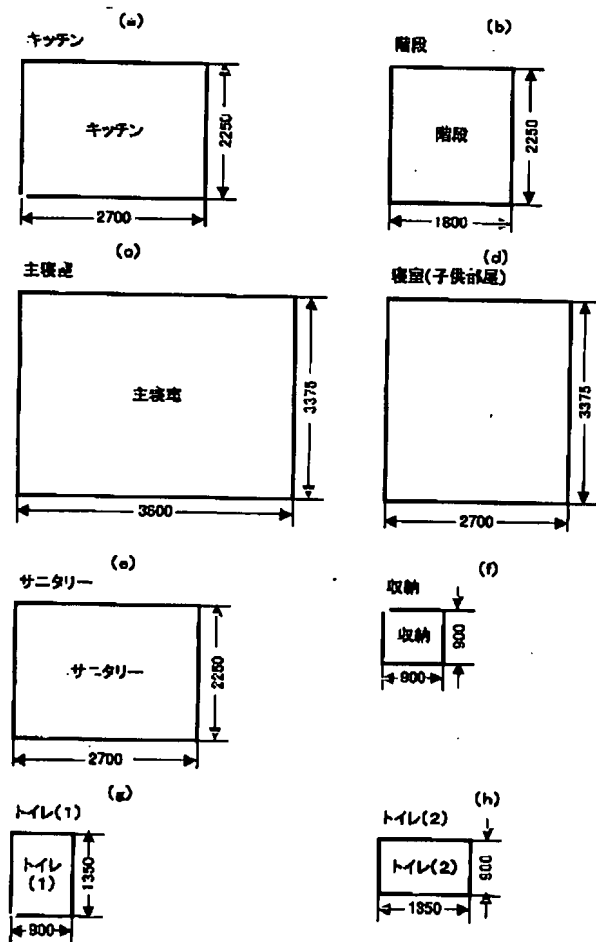


【図33】

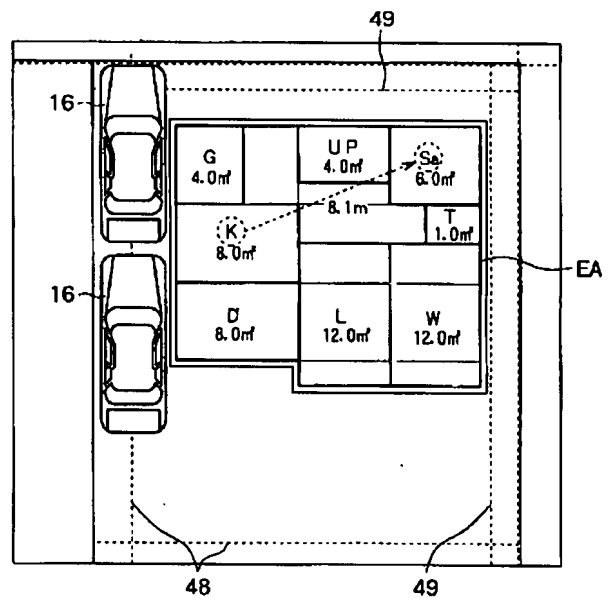




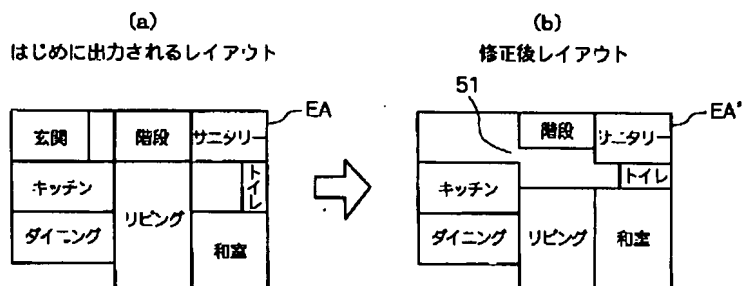
【図25】



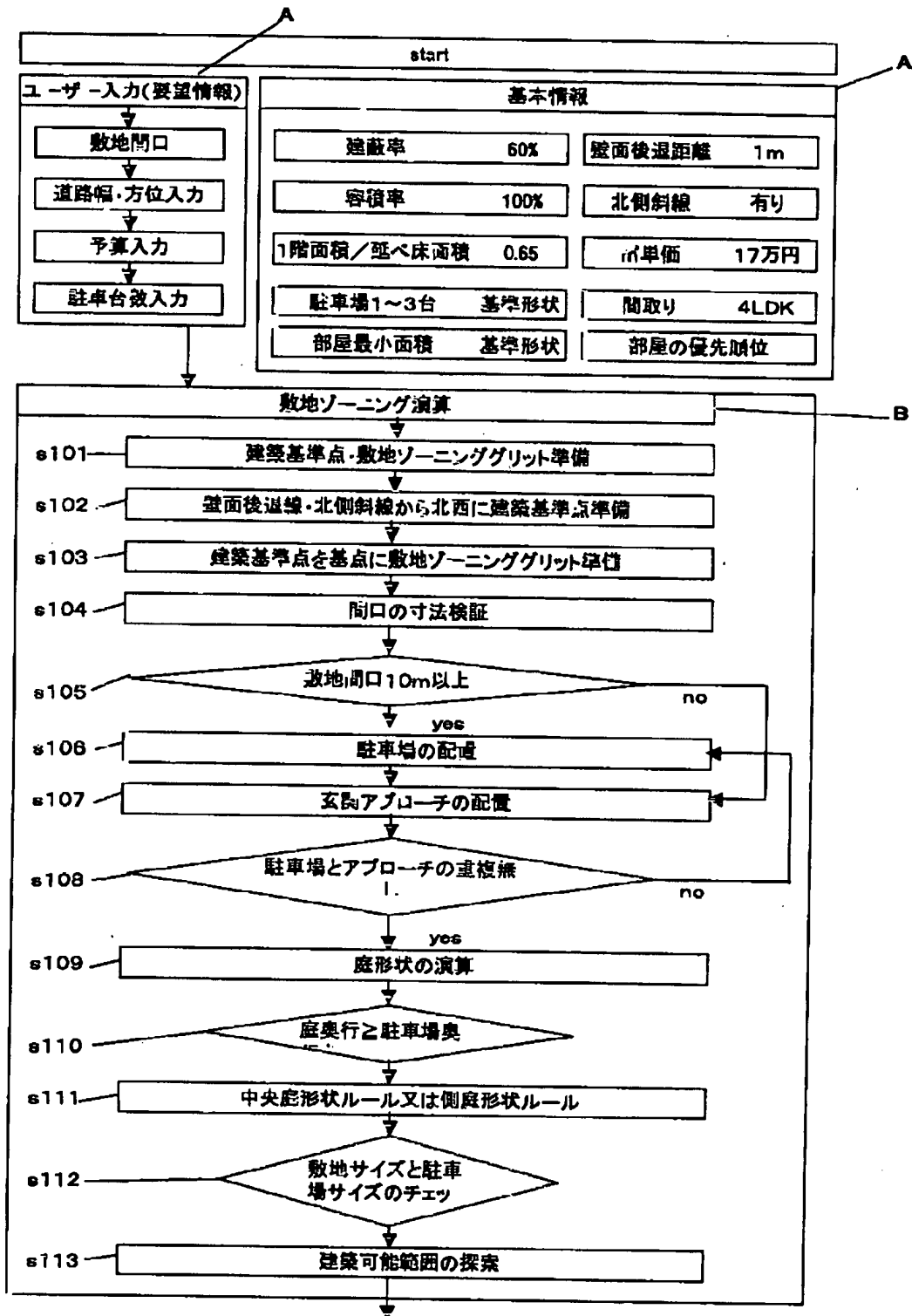
【図44】



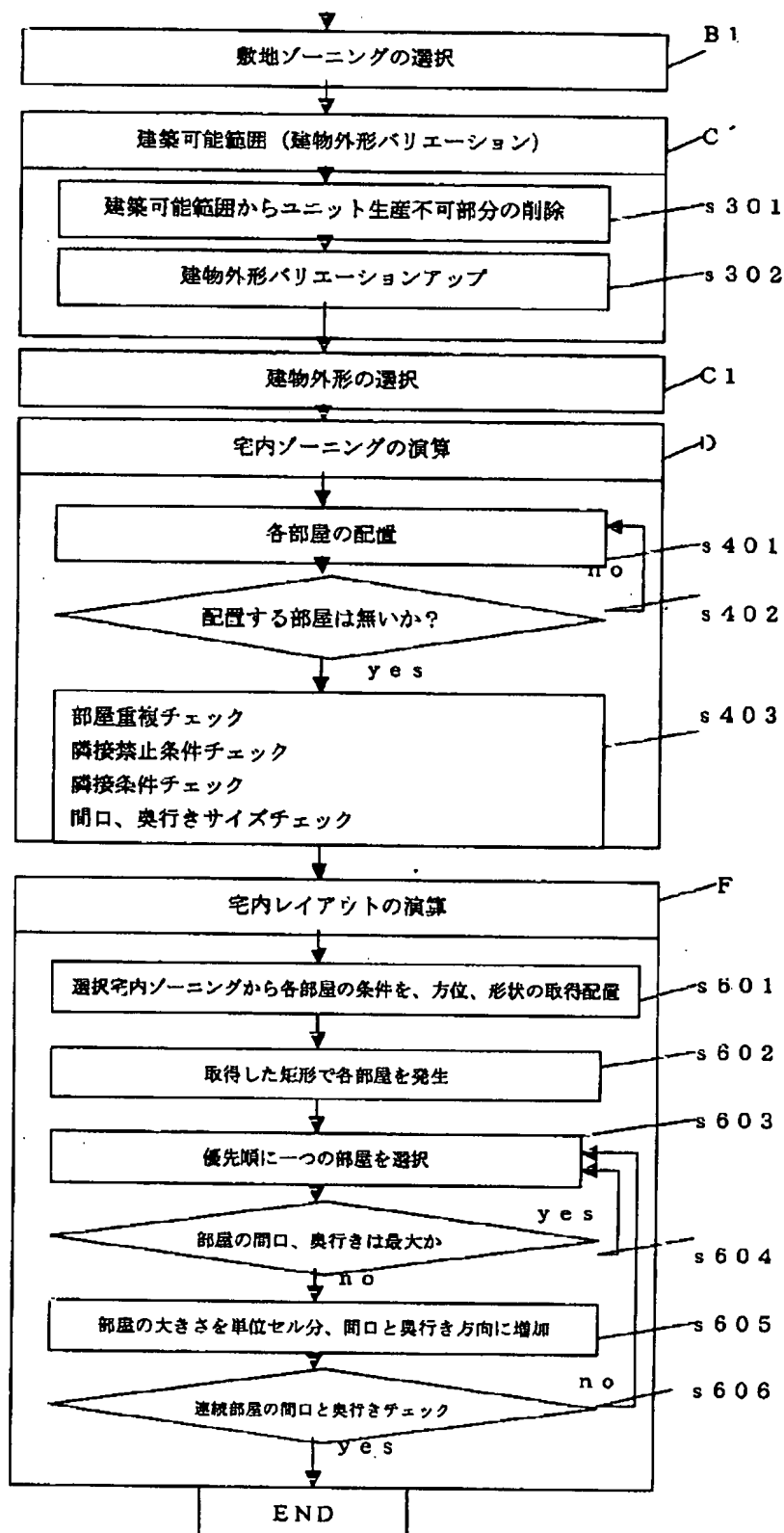
【図43】



【図31】

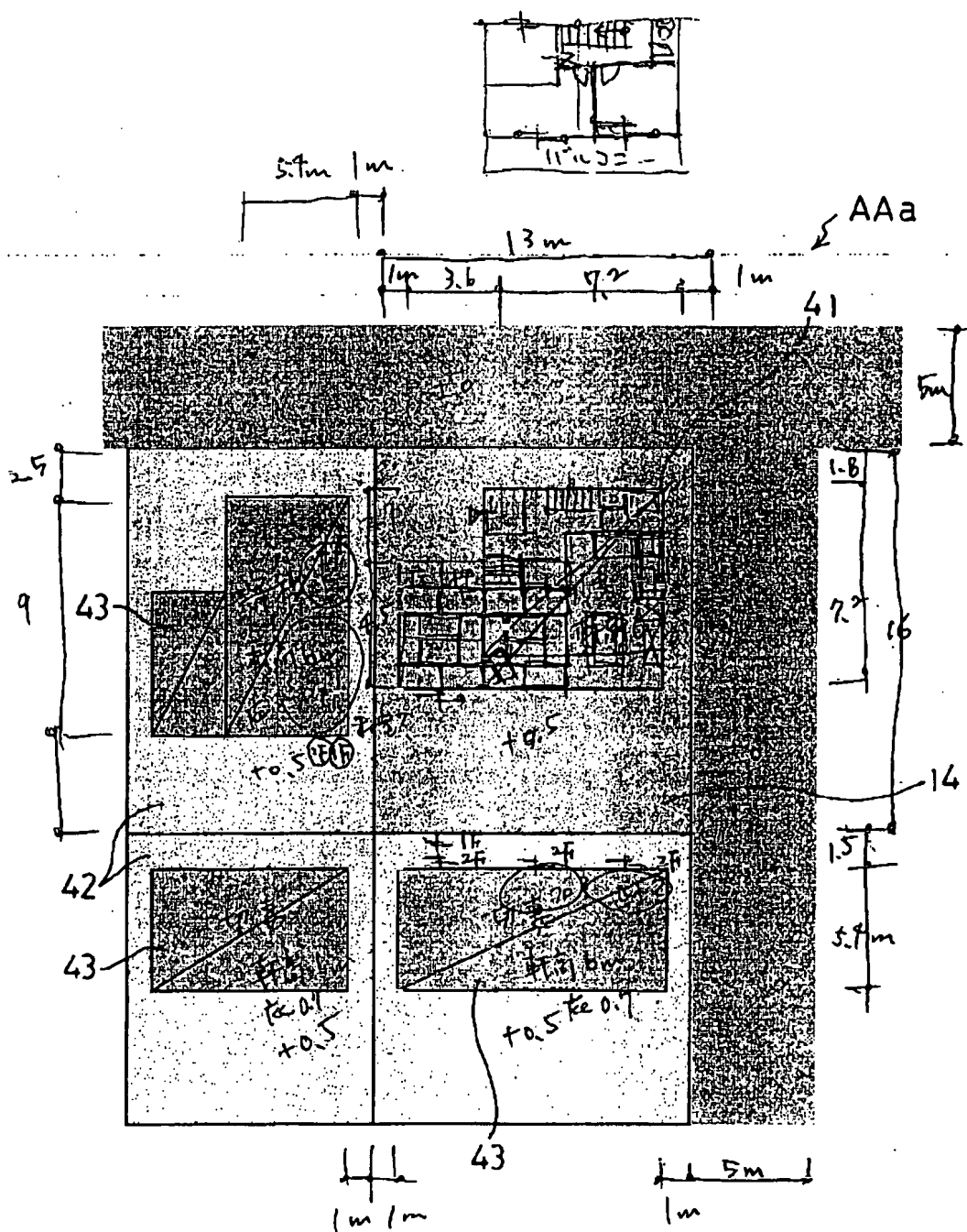


【図32】

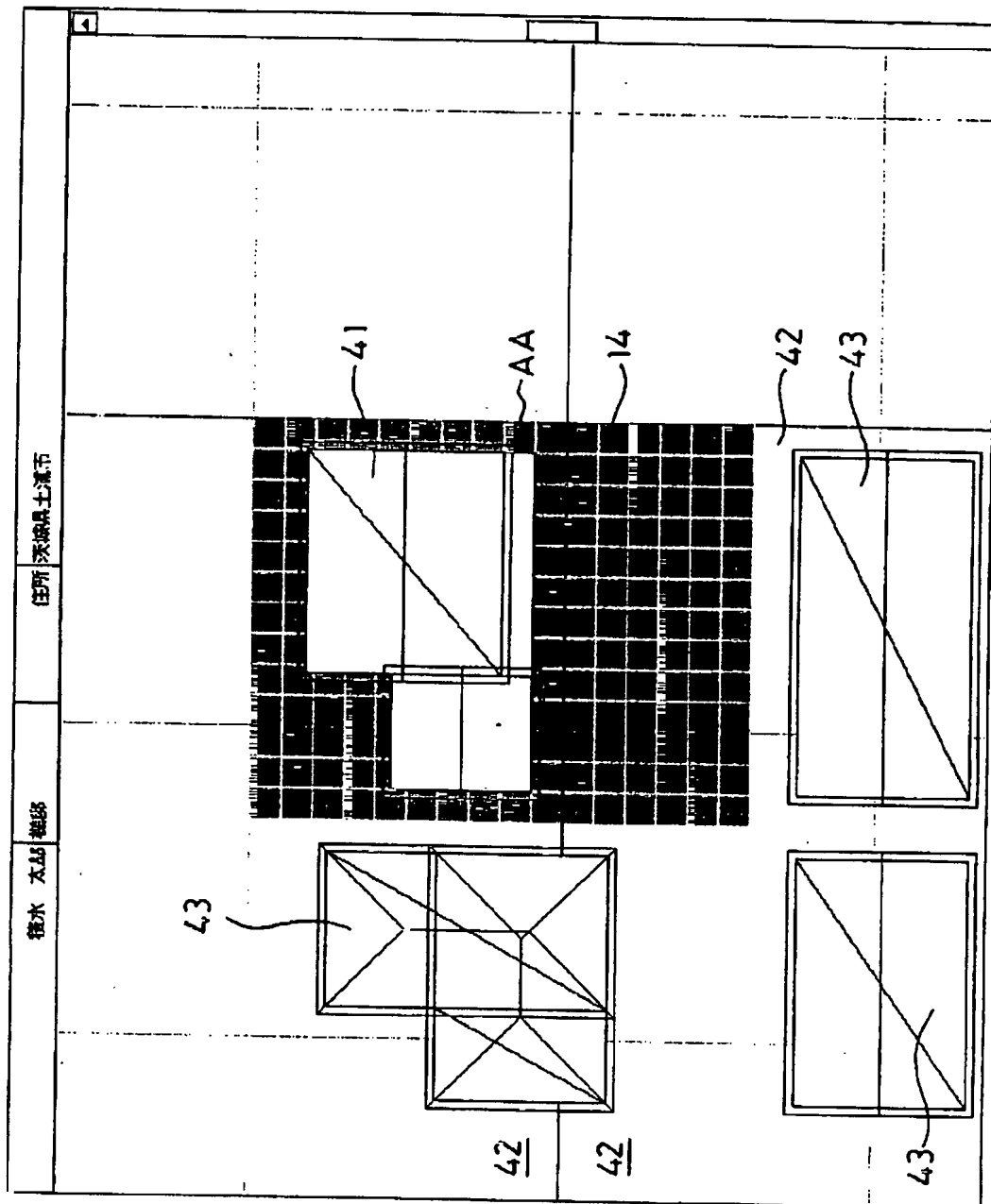


【図34】

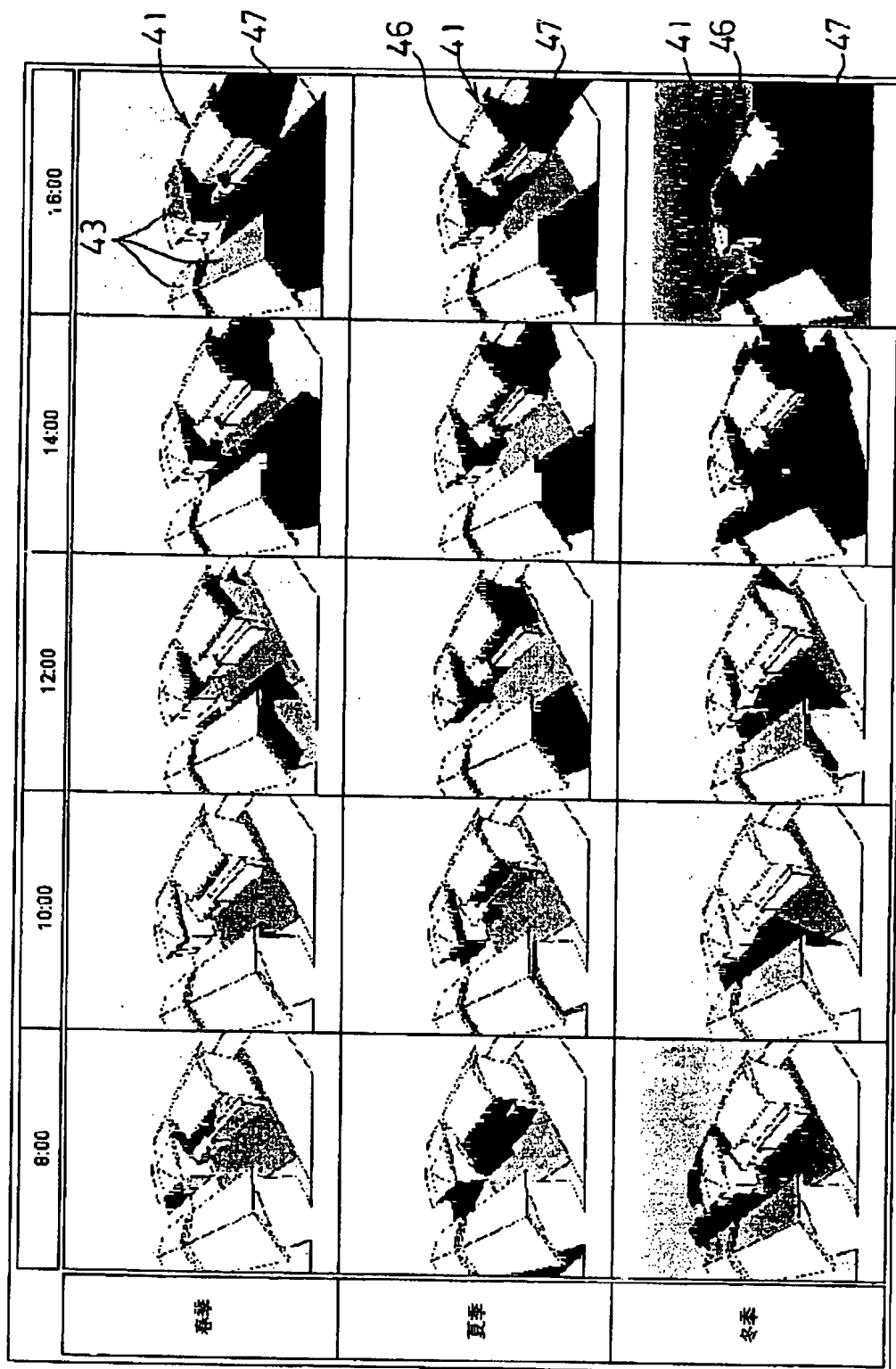
	様邸	住所	
--	----	----	--



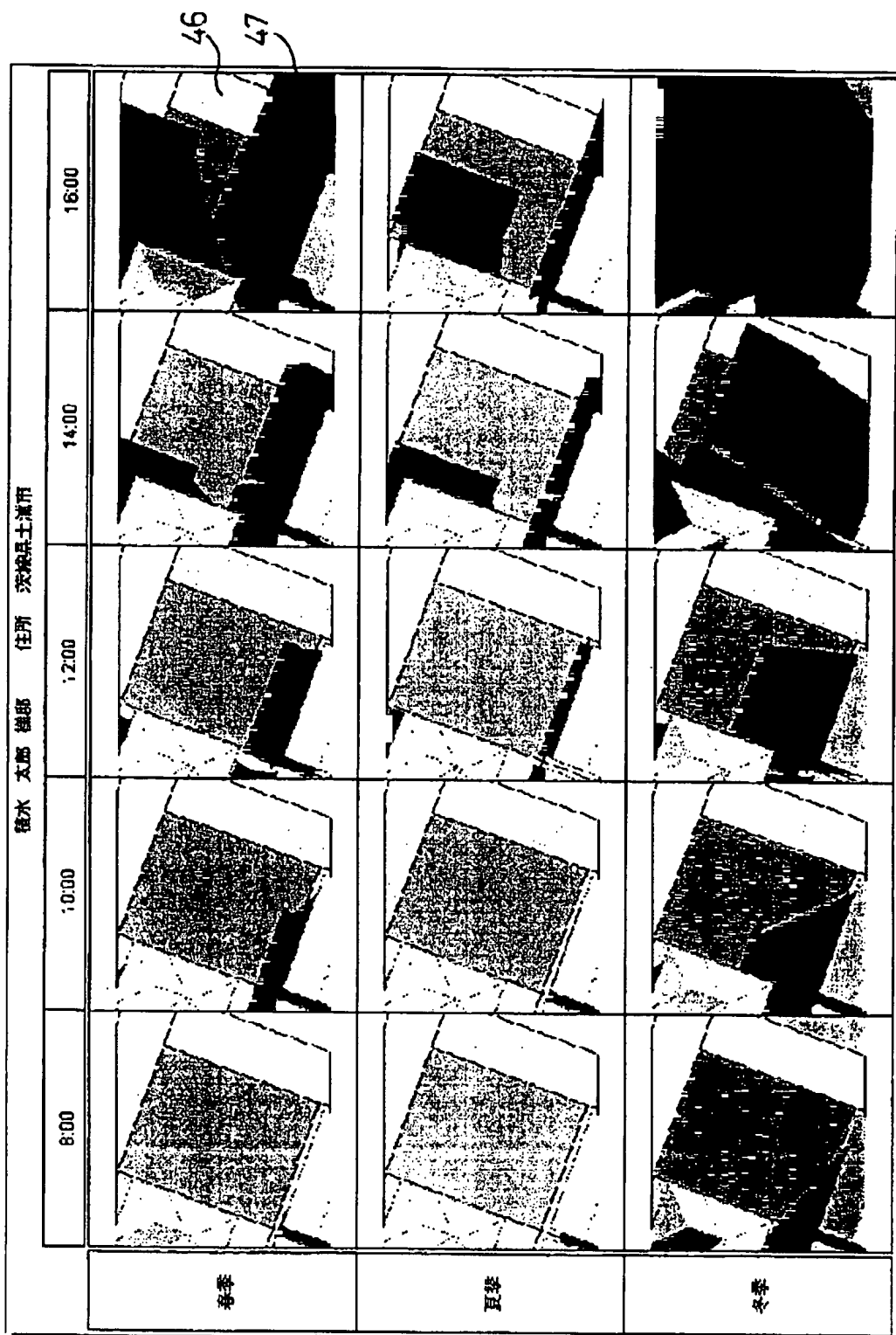
【図35】



【図36】



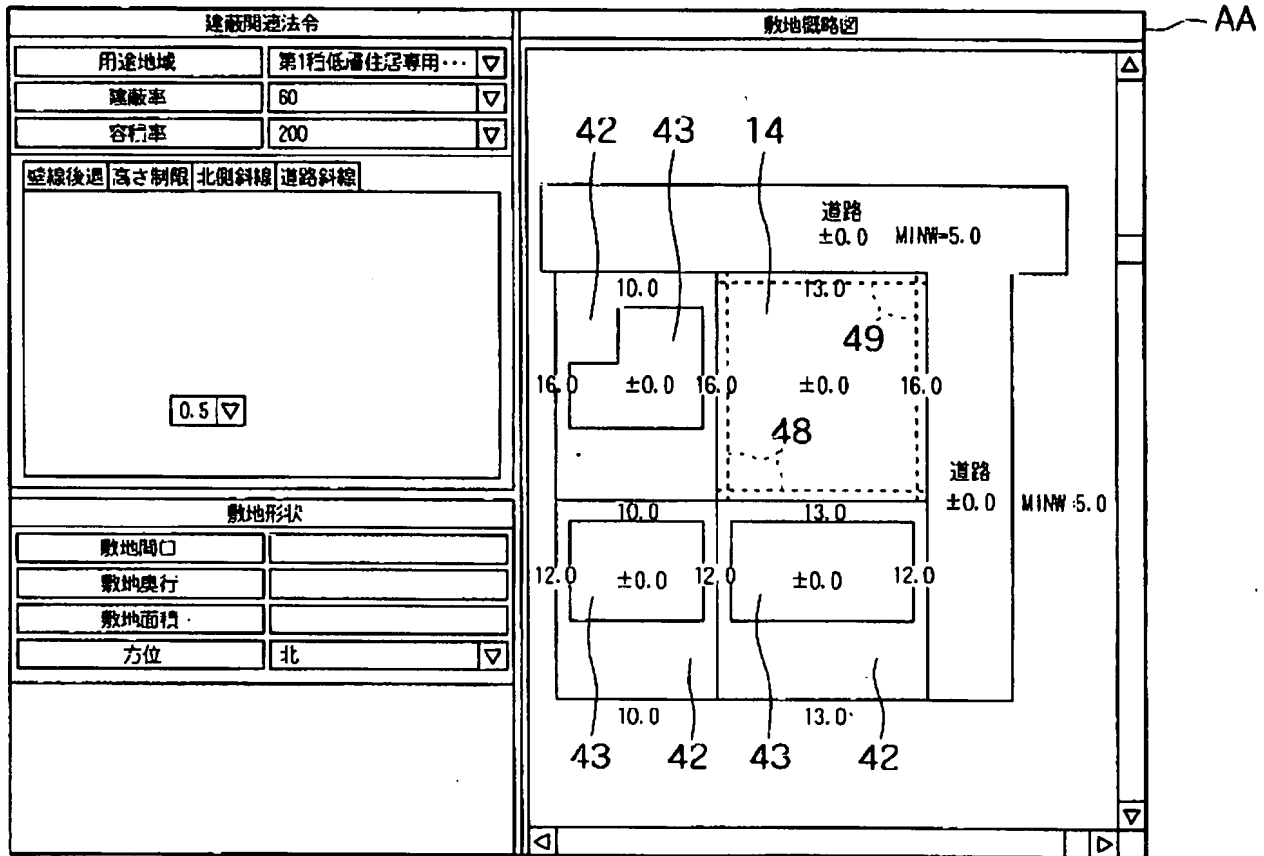
【図37】



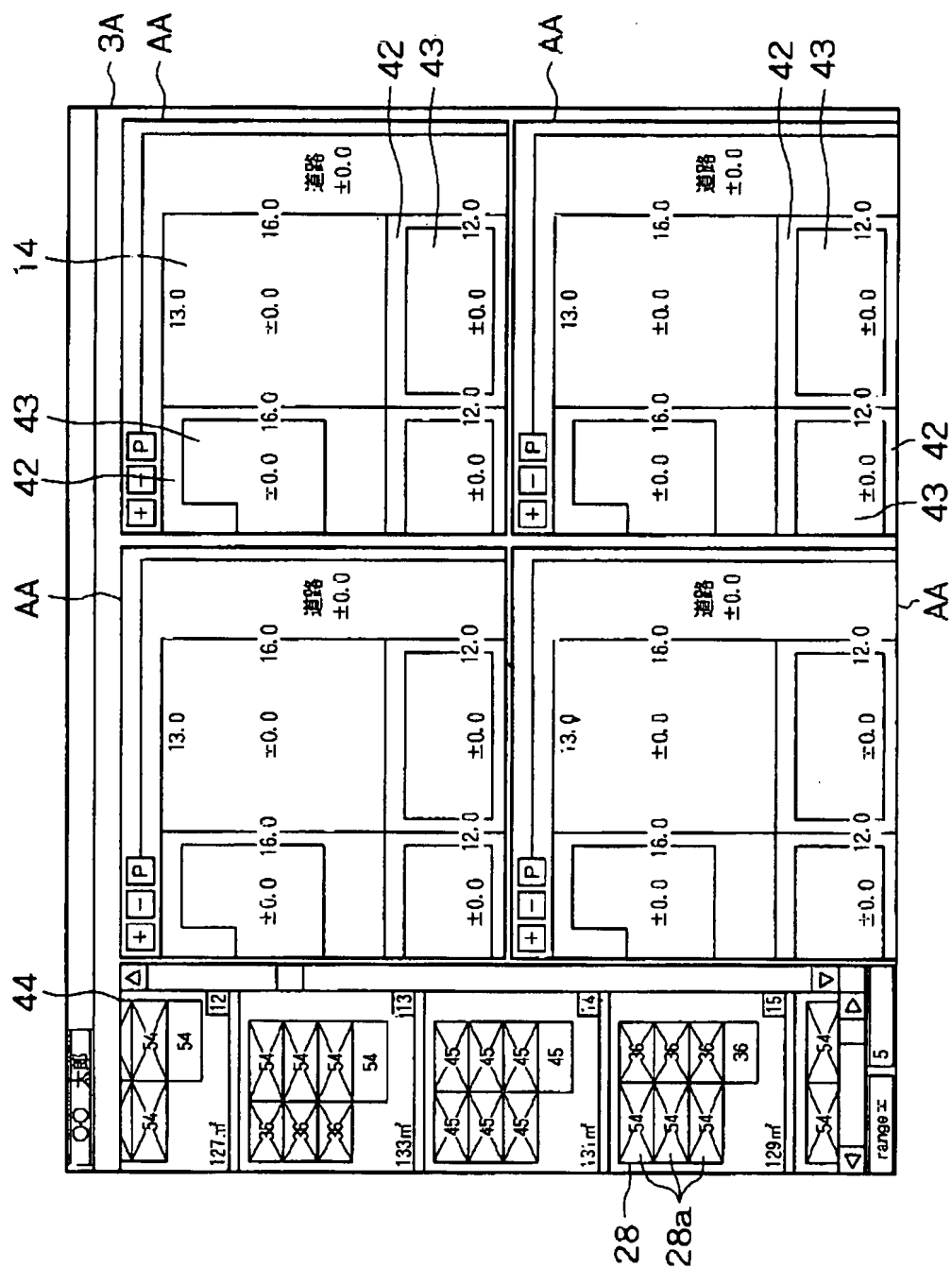
春夏秋冬



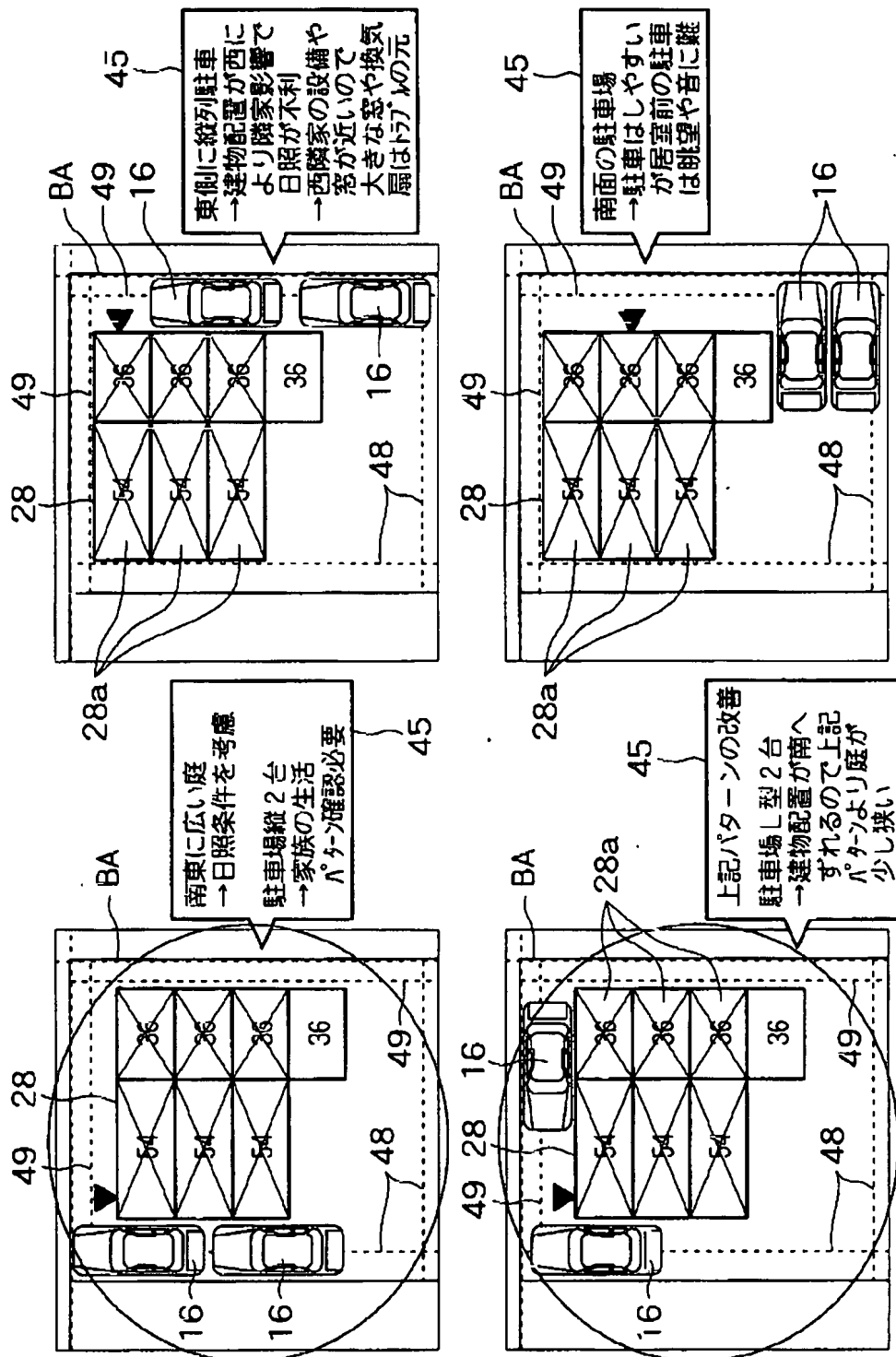
【図39】

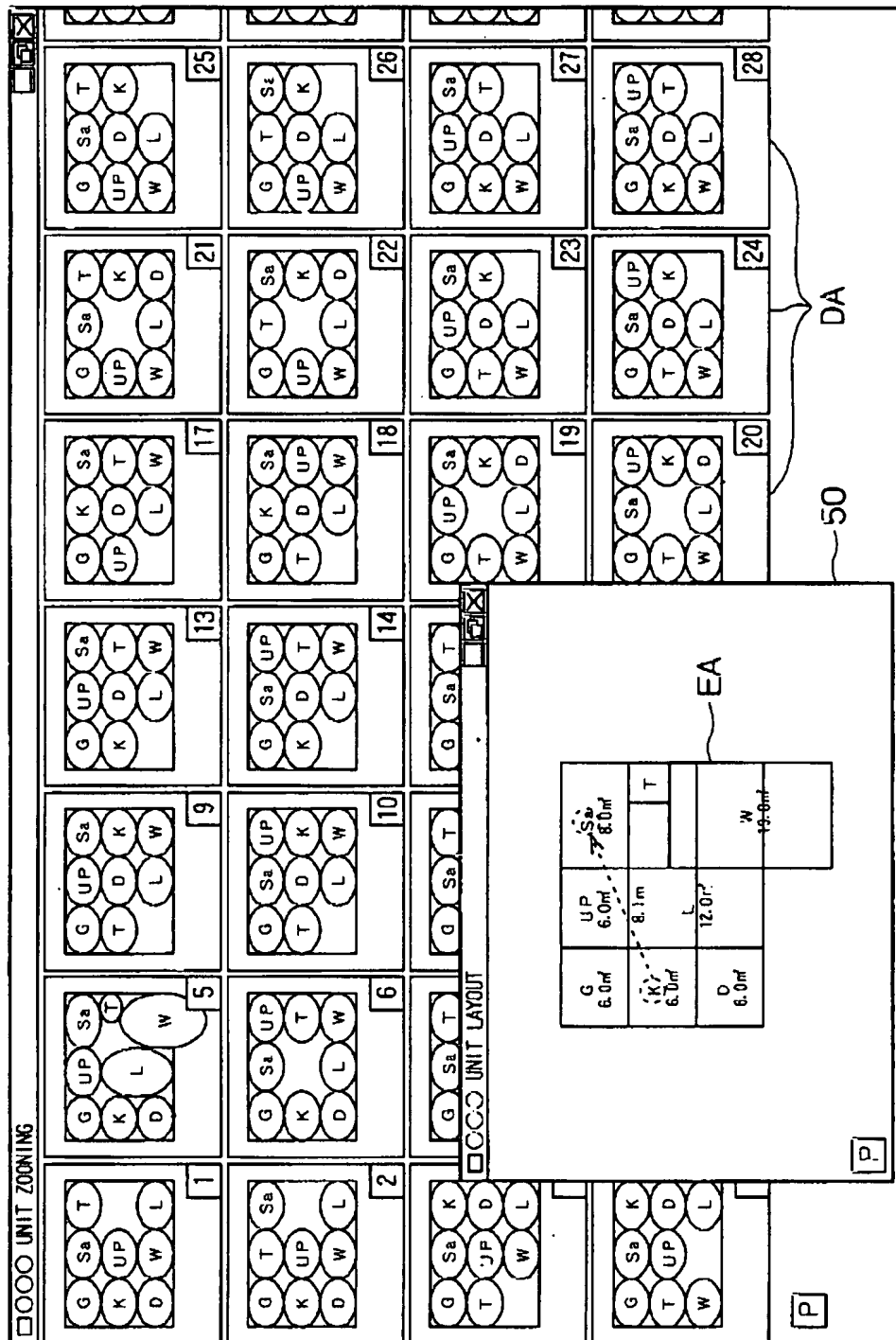


【図40】

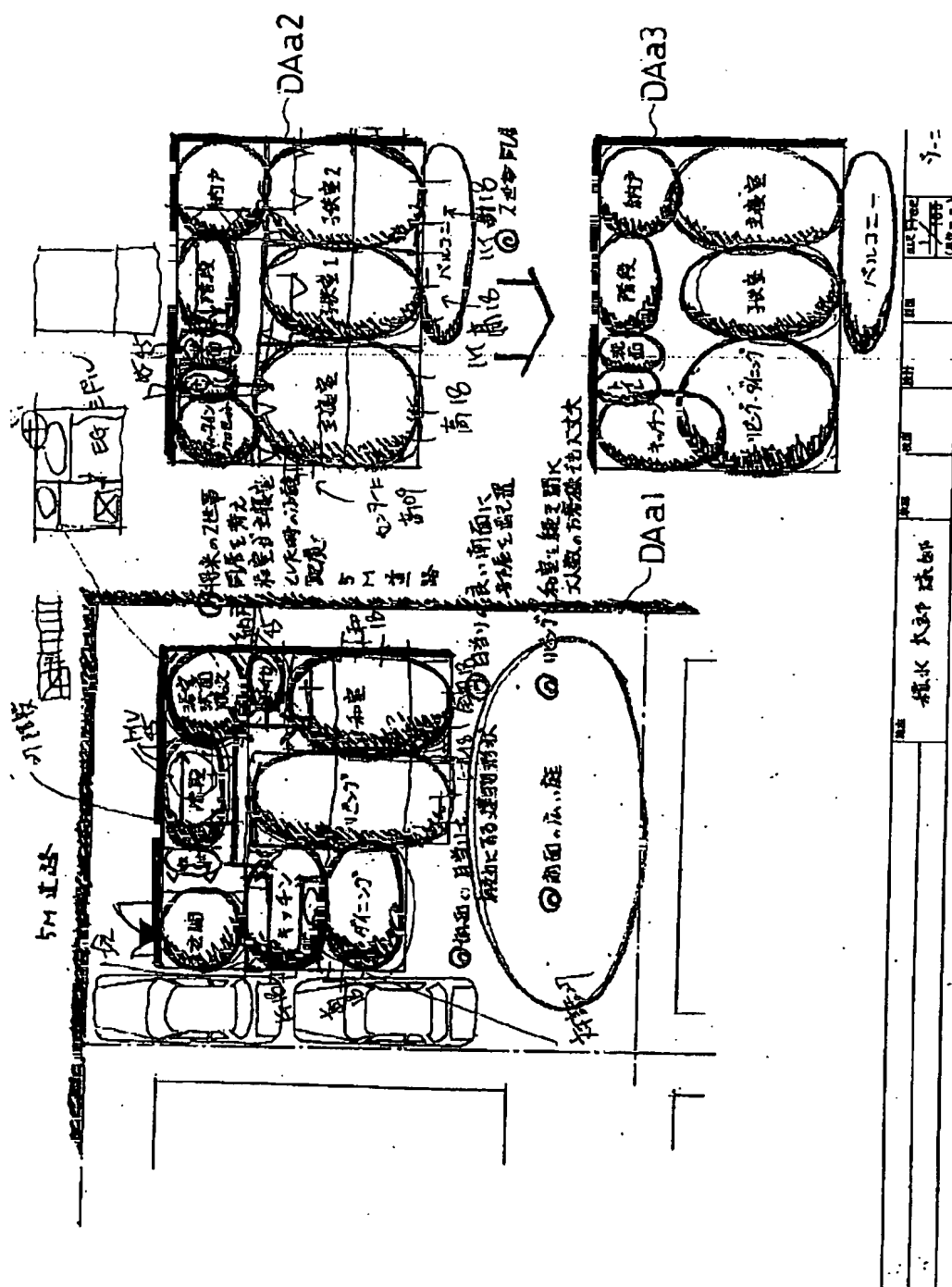


【図41】





【図45】



EP1437373

**Title:**

**PROCESS FOR PRODUCING POLY(ETHYLENE-AROMATIC  
DICARBOXYLATE ESTER) RESIN AND RESIN PRODUCT**

**Abstract:**

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

EP 1 437 373 A1

(12)

**EUROPEAN PATENT APPLICATION**  
published in accordance with Art. 158(3) EPC

(43) Date of publication:  
14.07.2004 Bulletin 2004/29

(51) Int Cl.7: **C08G 63/87, C08J 5/00,  
D01F 6/62**

(21) Application number: **02767972.9**

(86) International application number:  
**PCT/JP2002/009582**

(22) Date of filing: **18.09.2002**

(87) International publication number:  
**WO 2003/027166 (03.04.2003 Gazette 2003/14)**

(84) Designated Contracting States:  
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR  
IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR**  
Designated Extension States:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priority: **20.09.2001 JP 2001286766  
10.10.2001 JP 2001312387  
11.10.2001 JP 2001313756  
28.11.2001 JP 2001362327  
28.05.2002 JP 2002153571  
15.07.2002 JP 2002205375  
19.07.2002 JP 2002210859  
08.08.2002 JP 2002231164**

(71) Applicant: **TEIJIN LIMITED**  
**Osaka-shi Osaka 541-0054 (JP)**

(72) Inventors:

- **MINOBE, Nobuo,**  
c/o Teijin Ltd., Matsuyama Factory  
Matsuyama-shi, Ehime 791-8041 (JP)
- **TSUKAMOTO, R.,**  
c/o Teijin Ltd., Matsuyama Factory  
Matsuyama-shi, Ehime 791-8041 (JP)
- **YAMAMOTO, T.,**  
c/o Teijin Ltd., Matsuyama Factory  
Matsuyama-shi, Ehime 791-8041 (JP)
- **KISHINO, T., c/o Teijin Ltd., Matsuyama Factory**  
Matsuyama-shi, Ehime 791-8041 (JP)
- **ISHIHARA, K.,**  
c/o Teijin Ltd., Matsuyama Factory  
Matsuyama-shi, Ehime 791-8041 (JP)

(74) Representative: **Hallybone, Huw George et al**  
**Carpmaels and Ransford,**  
**43-45 Bloomsbury Square**  
**London WC1A 2RA (GB)**

(54) **PROCESS FOR PRODUCING POLY(ETHYLENE-AROMATIC DICARBOXYLATE ESTER)  
RESIN AND RESIN PRODUCT**

(57) A poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin usable for the production of fibers, films and bottle-formed articles, is produced by polycondensing a di-ester of an aromatic dicarboxylic acid with ethylene glycol by using a catalyst including a non-reacted mixture or reaction product of a titanium compound component including at least one member selected from titanium

alkoxides and reaction products of the titanium alkoxides with aromatic polyvalent carboxylic acids or anhydrides thereof, with a specific phosphorus compound, in which catalyst the contents of titanium and phosphorus elements are controlled.

EP 1 437 373 A1

## Description

## TECHNICAL FIELD

5 [0001] The present invention relates to a process for producing a poly(ethylene aromatic carboxylate ester) resin using a polycondensation catalyst obtained from a titanium compound and a phosphorus compound, the resin obtained by the process, and products thereof. More specifically, the present invention relates to a process for producing a poly(ethylene aromatic carboxylate ester) resin, which has excellent transparency, excellent color tone and excellent melt stability, without forming foreign matters (or with forming less foreign matters) originating from a polycondensation catalyst in the production process using a polycondensation catalyst obtained from a titanium compound and a phosphorus compound, a resin obtained thereby, and formed products thereof, for example, fibers, film and bottle-formed article.

## BACKGROUND ART

15 [0002] Poly(ethylene aromatic carboxylate ester) resins such as polyethylene terephthalate, polyethylene naphthalate, polytrimethylene terephthalate and polytetramethylene terephthalate (which will be referred to as polyester resins hereinafter) have excellent mechanical properties, excellent heat resistance, excellent electric insulating properties and excellent chemical resistance and are widely used as materials for forming shaped articles such as fibers and bottle-formed articles in which the above-mentioned properties are utilized.

20 [0003] As the process for producing polyethylene terephthalate, for example, there is known a process of directly esterifying terephthalic acid with ethylene glycol, or transesterifying a lower alkylester of terephthalic acid, such as dimethyl terephthalate with ethylene glycol, or reacting terephthalic acid with ethylene oxide to form an ethylene glycol ester of terephthalic acid and/or a polymer having a low polymerization degree and polycondensing the reaction product with heating under reduced pressure until a predetermined polymerization degree is attained.

25 [0004] In the production of the polyester resin such as polyethylene terephthalate, generally a polycondensation catalyst is used in order to allow the polymerization reaction to smoothly proceed. The rate of the polycondensation reaction and the quality of the resulting polymer are drastically influenced according to the kind of the polycondensation catalyst. Various metal compounds are known as the polycondensation catalyst. Among these metal compounds, an antimony (Sb) compound such as antimony trioxide is widely used because it is cheap and has a high polymerization activity and also the resulting polymer has comparatively good color tone. However, when the Sb compound is used as the polymerization catalyst, a portion thereof is reduced during the polycondensation reaction to form metallic Sb or other foreign matters, and thus causing a problem in that the resulting polymer is darkened and/or the production process is made unstable, resulting in deterioration of the quality of the formed article produced from the resulting resin.

30 [0005] When the Sb compound is used as a polycondensation catalyst for polyester and the resulting polyester resin is continuously melt-spun for a long time, foreign matters (which may be referred to as spinneret foreign matters, hereinafter) are deposited and accumulated around spinning orifices and a bending phenomenon arises in molten polymer streams, and thus causing a problem in that the filaments are fuzzed and/or filament yarn breakages occur in the resulting filament yarn during the spinning and drawing steps.

40 [0006] As the polycondensation catalyst other than the antimony compound, a germanium compound and a titanium compound such as tetra-n-butoxytitanium are proposed. The germanium compound is considerably expensive and, therefore, there is a problem that a cost in the production of the polyester becomes higher. When using the titanium compound as the polycondensation catalyst, a phenomenon of the deposition of foreign matters around spinning orifices is suppressed during the melt spinning of the resulting polyester resin. However, in this case, there arises such a known problem peculiar to the titanium compound that the resulting polyester itself is colored yellow and/or the melt of the resulting polyester resin has poor thermal stability.

45 [0007] To solve the coloration problem of the polyester resin, which originates from the polymerization catalyst, yellowish coloration is generally suppressed by adding a cobalt compound to the polyester. Although the color tone (color value b) of the polyester can be certainly improved by the addition of the cobalt compound, there arises a known problem that the melt thermal stability of the polyester is further lowered by the addition of the cobalt compound, and thus accelerating the decomposition of the polymer.

50 [0008] Japanese Examined Patent Publication (Kokoku) No. 48-2229 discloses titanium hydroxide as the other titanium compound used in the polycondensation catalyst of the polyester resin, while Japanese Examined Patent Publication (Kokoku) No. 47-26597 discloses to use  $\alpha$ -titanic acid as a catalyst for production of a polyester. However, in the former method, titanium hydroxide is not easily powderized, while in the later method,  $\alpha$ -titanic acid is easily changed in properties, and, therefore, it is not easy to store and handle. Therefore, these processes are not suited for use in an industrial field and it is also difficult to obtain a good color tone (color value b).

55 [0009] Furthermore, Japanese Examined Patent Publication (Kokoku) No. 59-46258 discloses to use a product ob-



tained by reacting a titanium compound with trimellitic acid as a polycondensation catalyst for production of a polyester, and Japanese Unexamined Patent Publication (Kokai) No. 58-38722 discloses to use a product obtained by reacting a titanium compound with a phosphite ester as a polycondensation catalyst for production of a polyester. Although the thermal stability of the melt of the polyester is improved to some extent by using these polymerization catalysts, the resulting polymer has poor color tone (color value b) and thus a further improvement in color tone (color value b) of the polyester is required. It is an effective means to use no antimony as the catalyst in order to suppress the deposition of spinneret foreign matters. However, according to the process using no antimony, the resulting polyester resin and polyester resin product, particularly polyester fibers, have unsatisfactory color tone. Therefore, it has conventionally been difficult to put a catalyst free from antimony into practice.

[0010] Furthermore, there is known a process of regenerating a polyester resin using, as a raw material, an aromatic dicarboxylate ester obtained by recovering used polyester products (for example, fibers, films and bottles), followed by washing, grinding and further depolymerization. In this case, it is also required to develop a process for producing a regenerated polyester having good transparency and good color tone.

## DISCLOSURE OF THE INVENTION

[0011] An object of the present invention is to provide a process for efficiently producing a poly(ethylene aromatic carboxylate ester) resin, which contains impurities in a decreased amount and has excellent transparency, high thermal stability of the melt and good color tone, a poly(ethylene aromatic carboxylate ester) resin obtained thereby, and various formed products obtained by using the resin.

[0012] The process of the present invention for producing a poly(ethylene aromatic carboxylate ester) resin comprises polycondensing a diester of an aromatic dicarboxylic acid with ethylene glycol in the presence of a catalyst system,

wherein the catalyst system comprises at least one member selected from the group consisting of:

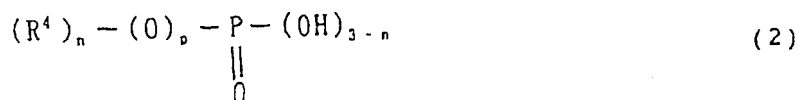
non-reacted mixtures and reaction products of (1) a titanium compound component comprising at least one member selected from the group consisting of titanium alkoxides and reaction products of titanium alkoxides with aromatic polyvalent carboxylic acids or anhydrides thereof with (2a) a phosphorus compound component comprising at least one member selected from the compounds represented by the general formula (1):



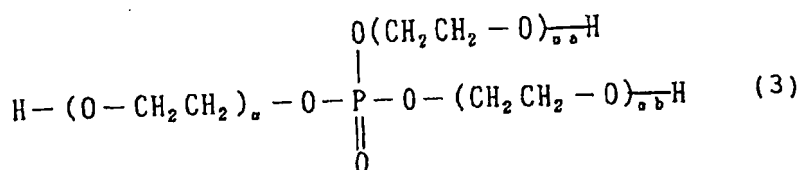
wherein R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> respectively and independently from each other represent an alkyl group having 1 to 4 carbon atoms and X represents a -CH<sub>2</sub>- group or a group represented by the formula (1a):



and non-reacted mixtures of the above-mentioned titanium compound component (1) with (2b) a phosphorus compound component comprising at least one member selected from the phosphorus compounds represented by the general formulae (2) and (3):



and



wherein in the formula (2), R<sup>4</sup> represents an alkyl group having 2 to 18 carbon atoms or an aryl group having 6 to 20 carbon atoms, n represents an integer of 1 or 2 and when n represents 1, p represents an integer of 0 or 1 and when n represents 2, p represents zero, and in the formula (3), m, ma and mb respectively and independently from each other represents an integer of 1 or 2,

the catalyst system satisfying the requirements (a), (b) and (c):

$$2 \leq M_{\text{Tl}} \leq 15 \quad (\text{a})$$

$$1 \leq (M_{\text{p}}/M_{\text{Tl}}) \leq 15 \quad (\text{b})$$

$$10 \leq (M_{\text{Tl}}+M_{\text{p}}) \leq 100 \quad (\text{c})$$

in which requirements (a), (b) and (c), M<sub>Tl</sub> represents a ratio of the amount in the units of milli moles of titanium element contained in the catalyst system to the total amount in the units of moles of the repeating ethylene aromatic dicarboxylate ester units in the poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester), M<sub>p</sub> represents a ratio of the amount of phosphorus element in the units of milli moles contained in the catalyst system to the total amount in the units of moles of the repeating ethylene aromatic dicarboxylate ester units in the poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester).

**[0013]** The process of the present invention for producing a poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin optionally further comprises producing the diester of the aromatic dicarboxylic acid with ethylene glycol by a diesterification reaction of the aromatic dicarboxylic acid with ethylene glycol.

**[0014]** The process of the present invention for producing a poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin optionally further comprises producing the diester of an aromatic dicarboxylic acid with ethylene glycol by a transesterification reaction of a dialkylester of an aromatic dicarboxylic acid with ethylene glycol.

**[0015]** In the process of the present invention for producing a poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin, preferably, the transesterification reaction of the dialkylester of the aromatic dicarboxylic acid with ethylene glycol is carried out in the presence of at least the non-reacted or reacted titanium compound component (1); and the resultant reaction mixture from the transesterification reaction and containing the diester of the aromatic dicarboxylic acid with ethylene glycol is subjected to a polycondensation reaction in the presence of a catalyst system comprising, together with at least the non-reacted or reacted titanium compound component (1) contained in the reaction mixture, the non-reacted or reacted phosphorus compound component (2a) or the non-reacted phosphorus compound component (2b).

**[0016]** In the process of the present invention for producing a poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin, preferably the aromatic dicarboxylic acid is selected from terephthalic acid, isophthalic acid, naphthalene dicarboxylic acid, 5-sulphoisophthalate metal salt and 5-sulphoisophthalate onium salt.

**[0017]** In the process of the present invention for producing a poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin, preferably the dialkylester of the aromatic dicarboxylic acid is selected from dimethyl terephthalate, dimethyl isophthalate, dimethyl naphthalate, diethyl terephthalate, diethyl isophthalate and diethyl naphthalate.

**[0018]** In the process of the present invention for producing a poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin, the titanium alkoxides for the titanium compound component (1) are preferably selected from the titanium compounds represented by the general formula (4):



in which formula (4),  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  and  $R^8$  respectively and independently from each other represent an alkyl group having 2 to 10 carbon atoms or a phenyl group, and  $mc$  represents an integer of 1 to 4.

**[0019]** In the process of the present invention for producing a poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin, the aromatic polyvalent carboxylic acids for the titanium compound component (1) are preferably selected from the compounds represented by the general formula (5):



in which formula (5),  $na$  represents an integer of 2 to 4.

**[0020]** In the process of the present invention for producing a poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin, the transesterification reaction is preferably carried out under a pressure of 0.05 to 0.20 MPa.

**[0021]** In the process of the present invention for producing a poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin, the dialkylester of the aromatic dicarboxylic acid to be subjected to the transesterification reaction preferably comprises dimethyl terephthalate in an amount of 80 molar% or more based on the total molar amount of the dialkylester of the aromatic dicarboxylic acid.

**[0022]** In the process of the present invention for producing a poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin, the dialkylester of the aromatic dicarboxylic acid to be subjected to the transesterification reaction preferably contains dialkyl terephthalate recovered by depolymerizing polyalkylene terephthalate in an amount of 70 molar% or more based on the total molar amount of the dialkylester of the aromatic dicarboxylic acid.

**[0023]** In the process of the present invention for producing a poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin, the recovered dialkyl terephthalate preferably contains 2-hydroxyterephthalic acid in a content controlled to 2 ppm or less.

**[0024]** In the process of the present invention for producing a poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin, preferably, the catalyst system comprises a non-reacted mixture of the titanium compound component (1) with the phosphorus compound component (2a) or (2b);

the whole amount of the titanium compound component (1) is added into the reaction system before or at the start of the transesterification; and

the whole amount of the phosphorus compound component (2a) or (2b) is added into the resultant reaction system from the transesterification reaction before or at the start of the polycondensation reaction.

**[0025]** In the process of the present invention for producing a poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin, preferably, the catalyst system comprises a reaction product of the titanium compound component (1) with the phosphorus compound component (2a);

the whole amount of the catalyst system is added into the reaction system before or at the start of the transesterification reaction; and

after the transesterification reaction is completed, the resultant reaction mixture is subjected to the polycondensation reaction.

**[0026]** In the process of the present invention for producing a poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin, preferably, before the transesterification reaction, a portion of the titanium compound component (1), or a portion the reaction product of the titanium compound component (1) with the phosphorus compound component (2a), or a portion the phosphorus compound component (2b) is added into the reaction system, and at least one stage during and after the completion of the transesterification reaction and before and during the polycondensation reaction, the remaining portion of the above-mentioned catalyst component is added into the reaction system.

**[0027]** In the process of the present invention for producing a poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin, preferably, the whole amount of the phosphorus compound component (2a) is added into the diesterification reaction system before the start of the diesterification reaction, or a portion of the phosphorus compound component (2a) is added into the diesterification reaction system before the start of the reaction, and the remaining portion of the phosphorus compound component (2a) is added, at least one stage during and after the completion of the diesterification

reaction and before the start of and during the polycondensation reaction, into the reaction system.

[0028] The poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin of the present invention produced by the process for producing a poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin, as mentioned above.

[0029] The poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin of the present invention optionally further comprises an antioxidant hindered phenol compound in a content of 1 % by mass or less.

[0030] In the process of the present invention for producing a poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin, poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin preferably contains antimony element and germanium element each in a content controlled to 5/1000 molar% or less.

[0031] Polyester fibers of the present invention comprises a poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin as mentioned above.

[0032] In the polyester fibers of the present invention, the poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin preferably comprises, as a principal component, polyethylene terephthalate.

[0033] The polyester film of the present invention comprises a poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin as mentioned above.

[0034] In the polyester film of the present invention the poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin preferably comprises, as a principal component, polyethylene terephthalate.

[0035] The bottle-formed polyester article of the present invention comprises a poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin as mentioned above.

[0036] In the bottle-formed polyester article of the present invention the poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin preferably comprises, as a principal component, polyethylene terephthalate.

#### BEST MODE FOR CARRYING OUT THE INVENTION

[0037] In the process of the present invention, a poly(ethylene aromatic carboxylate ester) resin is produced by polycondensing a diester of an aromatic dicarboxylic acid with ethylene glycol in the presence of a catalyst system.

[0038] The catalyst system used in the process of the present invention comprises at least one member selected from the group consisting of:

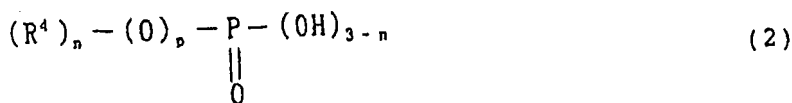
non-reacted mixtures and reaction products of (1) a titanium compound component comprising at least one member selected from the group consisting of titanium alkoxides and reaction products of titanium alkoxides with aromatic polyvalent carboxylic acids or anhydrides thereof with (2a) a phosphorus compound component comprising at least one member selected from the compounds represented by the general formula (1):



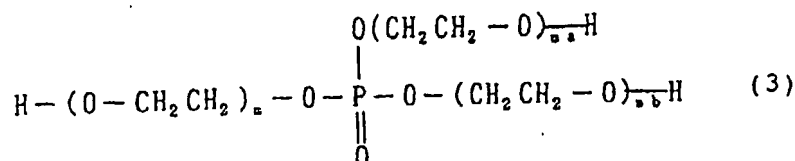
wherein R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> respectively and independently from each other represent an alkyl group having 1 to 4 carbon atoms and X represents a -CH<sub>2</sub>- group or a group represented by the formula (1a):



and non-reacted mixtures of the above-mentioned titanium compound component (1) with (2b) a phosphorus compound component comprising at least one member selected from the phosphorus compounds represented by the general formulae (2) and (3):



and



wherein in the formula (2),  $R^4$  represents an alkyl group having 2 to 18 carbon atoms or an aryl group having 6 to 20 carbon atoms,  $n$  represents an integer of 1 or 2 and when  $n$  represents 1,  $p$  represents an integer of 0 or 1 and when  $n$  represents 2,  $p$  represents zero, and in the formula (3),  $m$ ,  $ma$  and  $mb$  respectively and independently from each other represents an integer of 1 or 2.

**[0039]** The contents of the titanium element and phosphorus element contained in the catalyst system used in the process of the present invention are controlled so as to satisfy the requirements (a), (b) and (c):

$$2 \leq M_{Ti} \leq 15 \quad (a)$$

$$1 \leq (M_p/M_{Ti}) \leq 15 \quad (b)$$

$$10 \leq (M_{Ti} + M_p) \leq 100 \quad (c)$$

in which requirements (a), (b) and (c),  $M_{Ti}$  represents a ratio of the amount in the units of milli moles of titanium element contained in the catalyst system to the total amount in the units of moles of the repeating ethylene aromatic dicarboxylate ester units in the poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester),  $M_p$  represents a ratio of the amount of phosphorus element in the units of milli moles contained in the catalyst system to the total amount in the units of moles of the repeating ethylene aromatic dicarboxylate ester units in the poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester).

**[0040]** In the formula (a),  $M_{Ti}$  is a value corresponding to the total amount of the titanium compound component used in the transesterification reaction and the polycondensation reaction of the process of the present invention. The value of  $M_{Ti}$  is preferably 2 or more and 15 or less, more preferably 3 or more and 10 or less, and most preferably 3 or more and 6 or less. When the value of  $M_{Ti}$  is less than 2, the production yield of the objective polyester resin becomes insufficient, sometimes, and a molecular weight of the resulting polyester does not reach a desired value, sometimes. On the other hand, when the value of  $M_{Ti}$  exceeds 15, the thermal stability of the resulting polyester becomes insufficient and a molecular weight is drastically lowered, sometimes, when this polyester resin is subjected to forming at high temperature, for example, melt spinning, melt film-forming or melt bottle-forming, and thus a formed product having desired mechanical properties can not be obtained.

**[0041]** In the formula (b), the value of  $M_{Ti}$  is as described above and is a value corresponding to the total amount of the phosphorus compound component (2a) or (2b) used in the transesterification reaction and the polycondensation reaction in the process of the present invention. A ratio  $M_p/M_{Ti}$  is preferably 15 or less, more preferably 2 or more and 15 or less, and most preferably 4 or more and 10 or less. When the ratio  $M_p/M_{Ti}$  is less than 1, the resulting polyester resin has a yellowish color tone. On the other hand, when it exceeds 15, the polycondensation activity is not enough to obtain a polyester of the catalyst system, and thus making it difficult to obtain a polyester having a desired molecular weight. When  $M_p/M_{Ti}$  is within a range from 1 to 15, the polymerization activity to a diester of an aromatic dicarboxylic acid and ethylene glycol of the catalyst system becomes sufficiently high and a polyester resin having a desired molecular weight and a good color tone can be obtained.

**[0042]** Furthermore, in the formula (c), the sum of  $M_{Ti}$  and  $M_p$ ,  $(M_{Ti} + M_p)$ , is preferably 10 or more and 100 or less,

and more preferably 2 or more and 70 or less. When the value of ( $M_{T1} + M_p$ ) is less than 10, the uniformity of the quality and the formability of the resulting polyester resin become insufficient and the production yield becomes insufficient when the resulting polyester resin is subjected to film-forming using an electrostatic impression process. Also the resulting film has not a uniform thickness and, therefore, the resulting film has insufficient film-formability and insufficient impact resistance. On the other hand, when the value of ( $M_{T1} + M_p$ ) exceeds 100, the resulting polyester resin contains foreign matters, which originates from the polymerization catalyst, resulting in insufficient transparency.

**[0043]** The aromatic dicarboxylic acid used in the process of the present invention is preferably selected from terephthalic acid, isophthalic acid, naphthalene dicarboxylic acid, 5-sulphoisophthalate metal salt and 5-sulphoisophthalate onium salt.

**[0044]** The process of the present invention may further comprise the step of producing the diester of the aromatic dicarboxylic acid with ethylene glycol by a diesterification reaction of the aromatic dicarboxylic acid with ethylene glycol.

**[0045]** This diesterification reaction of the aromatic dicarboxylic acid with ethylene glycol may be carried out in the absence of a catalyst or the presence of a catalyst (for example, alkali metal salt or alkali earth metal salt) under the reaction conditions of a pressure of 0.05 to 0.20 MPa and a temperature of 230 to 280°C.

**[0046]** In another embodiment, the process of the present invention may further comprises the step of producing the diester of an aromatic dicarboxylic acid with ethylene glycol by a transesterification reaction of a dialkylester of an aromatic dicarboxylic acid with ethylene glycol.

**[0047]** In this transesterification reaction, transesterification of a dialkylester of an aromatic dicarboxylic acid with ethylene glycol is carried out at a temperature of 160 to 260°C under a pressure of 0.05 to 0.20 MPa in the presence of a catalyst.

**[0048]** When the pressure during the transesterification reaction is less than 0.05 MPa, the reaction may not be sufficiently promoted by a catalytic action of the titanium compound component (1), sometimes. On the other hand, when the pressure exceeds 0.20 MPa, a large amount of diethylene glycol as by-product may be produced, and thus the resulting polymer may have unsatisfactory properties, for example, an unsatisfactory thermal stability.

**[0049]** In the process of the present invention, when using a dialkylester of an aromatic dicarboxylic acid, an alkyl group preferably has 1 to 5 carbon atoms and, more preferably, methyl group, ethyl group or isopropyl group is used. Preferred dialkylester of the aromatic dicarboxylic acid used in the process of the present invention is preferably selected from dimethyl terephthalate, dimethyl isophthalate, dimethyl naphthalate, diethyl terephthalate, diethyl isophthalate and diethyl naphthalate.

**[0050]** In the process of the present invention, the dialkylester of the aromatic dicarboxylic acid to be subjected to the transesterification reaction may comprise dimethyl terephthalate in an amount of 80 molar% or more based on the total molar amount of the dialkylester of the aromatic dicarboxylic acid.

**[0051]** The dialkylester of the aromatic dicarboxylic acid to be subjected to the transesterification reaction may contain dialkyl terephthalate recovered by depolymerizing polyalkylene terephthalate in an amount of 70 molar% or more based on the total molar amount of the dialkylester of the aromatic dicarboxylic acid.

**[0052]** The recovered dialkyl terephthalate preferably contains 2-hydroxyterephthalic acid in a content controlled to 2 ppm or less.

**[0053]** In the process of the present invention, when the diester of the aromatic dicarboxylic acid with ethylene glycol is produced by the transesterification reaction of the aromatic dialkylester with ethylene glycol, this transesterification reaction is usually carried out in the presence of a catalyst. As the catalyst for the transesterification reaction, all or a portion of the catalyst system for polycondensation used in the process of the present invention can be employed.

**[0054]** In the process of the present invention, namely, the transesterification reaction of the dialkylester of the aromatic dicarboxylic acid with ethylene glycol is preferably carried out in the presence of the titanium compound component (1), which is not reacted with at least the phosphorus compound component (2a) or (2b) in the catalyst system or reacted with the phosphorus compound component (2a); and

the resultant reaction mixture from the transesterification reaction and containing the diester of the aromatic dicarboxylic acid with ethylene glycol is subjected to a polycondensation reaction in the presence of a catalyst system comprising, together with at least the non-reacted or reacted titanium compound component (1) contained in the reaction mixture, the non-reacted or reacted phosphorus compound component (2a) or the non-reacted phosphorus compound component (2b) to produce a poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin.

**[0055]** In the process of the present invention, the titanium compound component (1), which constitutes the catalyst system, comprises at least one member selected from the group consisting of titanium alkoxides and reaction products of titanium alkoxides with aromatic polyvalent carboxylic acids or anhydrides thereof.

**[0056]** In the present invention, the titanium alkoxides used in the titanium compound component (1), which constitutes the catalyst system, are preferably selected from the titanium compounds represented by the general formula (4):



in which formula (4),  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  and  $R^8$  respectively and independently from each other represent an alkyl group having 2 to 10 carbon atoms or a phenyl group, and  $m$  represents an integer of 1 to 4. As the titanium alkoxides, for example, tetraisopropoxytitanium, tetrapropoxytitanium, tetra-*n*-butoxytitanium, tetraethoxytitanium, tetraphenoxytitanium, octaalkyl trititanate and hexaalkyl ditanate are preferably used.

**[0057]** In the process of the present invention, the aromatic polyvalent carboxylic acids used in the titanium compound component (1), which constitutes the catalyst system, are selected from the compounds represented by the general formula (5):



in which formula (5),  $na$  represents an integer of 2 to 4.

**[0058]** The aromatic polyvalent carboxylic acids or anhydrides thereof are preferably selected from phthalic acid, trimellitic acid, hemimellitic acid, pyromellitic acid and anhydrides thereof.

**[0059]** The reaction of the titanium alkoxide with the aromatic polyvalent carboxylic acid (or anhydride thereof) is carried out by mixing the aromatic polyvalent carboxylic acid or anhydride thereof with a solvent, thereby to dissolve all or a portion of the aromatic polyvalent carboxylic acid in the solvent, adding dropwise the titanium alkoxide to the mixed solution and maintaining at a temperature of 0 to 200°C for 30 or more minutes, and preferably at 30 to 150°C for 40 to 90 minutes. The reaction pressure is not specifically limited and may be normal pressure. The solvent is selected from those capable of dissolving a portion or all of the aromatic polyvalent carboxylic acid or anhydride thereof, and is preferably selected ethanol, ethylene glycol, trimethylene glycol, tetramethylene glycol, benzene and xylene.

**[0060]** A reaction molar ratio of the titanium alkoxide to the aromatic polyvalent carboxylic acid or anhydride thereof is not specifically limited. However, when the proportion of the titanium alkoxide is too high, the resulting polyester may have poor color tone and a low softening point. On the other hand, when the proportion of the titanium alkoxide is too low, the polycondensation reaction sometimes hardly proceeds. Therefore, the reaction molar ratio of the titanium alkoxide to the aromatic polyvalent carboxylic acid or anhydride thereof is preferably controlled within a range from 2/1 to 2/5. The reaction product obtained by the reaction may be subjected as it is to the reaction with the above-mentioned phosphorus compound component (2a), or the reaction product may be reacted with the phosphorus compound component (2a) after purifying by recrystallization with a solvent comprising acetone, methyl alcohol and/or ethyl acetate.

**[0061]** In an embodiment of the catalyst system used in the process of the present invention, a non-reacted mixture or a reaction product of the titanium compound component (1) with the phosphorus compound component (2a) is used. The phosphorus compound component (2a) contains at least one member selected from the phosphorus compound represented by the general formula (1).

**[0062]** The phosphorus compound (phosphonate compound) represented by the general formula (1) is preferably selected from dimethylesters, diethylesters, dipropylesters and dibutylesters of carbomethoxymetanesulfonic acid, carboethoxymetanesulfonic acid, carbopropoxymetanesulfonic acid, carbobutoxymetanesulfonic acid, carbomethoxyphosphonophenylacetic acid, carboethoxy-phosphono-phenylacetic acid, carbopropoxy-phosphono-phenylacetic acid and carbobutoxy-phosphono-phenylacetic acid.

**[0063]** The phosphorus compound (phosphonate compound) represented by the general formula (1) reacts with the titanium compound component (1), relatively mildly, and thus making it possible to extend the duration of the catalytic activity of the titanium compound during the polycondensation reaction and to reduce the amount of the catalyst system to be added during the polyester polymerization reaction. Even if a large amount of stabilizers is added to the catalyst system containing the phosphorus compound of the formula (1), the thermal stability of the resulting polyester is not lowered and the color tone is not made insufficient.

**[0064]** The reaction product of the titanium compound component (1) with the phosphorus compound component (2a) is produced, for example, by mixing the phosphorus compound component (2a) comprising at least one member selected from the phosphorus compound of the formula (1) with a solvent, thereby to dissolve all or a portion of the phosphorus compound component (2a) in the solvent, adding dropwise the titanium compound component (1) to the

mixed solution and maintaining the reaction system at a temperature of 50 to 200°C, preferably at 70 to 150°C, for one minute to 4 hours, preferably 30 minutes to 2 hours. In the reaction, although the reaction pressure is not specifically limited and may be any of pressure (0.1 to 0.5 MPa), the ambient atmospheric pressure and reduced pressure (0.001 to 0.1 MPa), the reaction is usually carried out under the ambient atmospheric pressure.

**[0065]** The solvent for the phosphorus compound component (2a) of the formula (1) used in the reaction for production of the catalyst is not specifically limited as far as it can dissolve at least a portion of the phosphorus compound component (2a). For example, a solvent comprising at least one member selected from ethanol, ethylene glycol, trimethylene glycol, tetramethylene glycol, benzene and xylene is preferably used. Particularly, the same compound as a glycol component, which constitutes the polyester to be finally obtained, is preferably used as the solvent.

**[0066]** In the reaction for production of the catalyst, preferably the ratio of the titanium compound component (1) to the phosphorus compound component (2a) in the reaction system is controlled so that a reaction molar ratio of a molar amount calculated in terms of titanium atom ( $m_T$ ) of the titanium compound component (1) to a molar amount calculated in terms of phosphorus atom ( $m_P$ ) of the phosphorus compound component (2a),  $m_T/m_P$ , is within a range from 1:1 to 1:3, and preferably from 1:1 to 1:2 in the reaction product of the titanium compound component (1) with the phosphorus compound component (2a) contained in the resulting catalyst.

**[0067]** The reaction product of the titanium compound component (1) with the phosphorus compound component (2a) may be used as the catalyst for production of the polyester without purifying after being separating from the reaction system using a means such as centrifugal sedimentation or filtration. Alternatively, the separated reaction product may be used as the catalyst after purifying by recrystallization with a recrystallizing agent, for example, acetone, methyl alcohol and/or water. Also the reaction product-containing reaction mixture may be used as it is as a catalyst-containing mixture without separating the reaction product from the reaction system.

**[0068]** In the catalyst system used in the process of the present invention, the titanium compound component (1) and the phosphorus compound component (2a) may be used as the non-reacted mixture. In this case, a ratio of the titanium compound component (1) to the phosphorus compound component (2a) is controlled so that a ratio of a molar amount calculated in terms of titanium atom ( $m_T$ ) of the titanium compound component (1) to a molar amount calculated in terms of phosphorus atom ( $m_P$ ) of the phosphorus compound component (2a),  $m_T/m_P$ , is within a range from 1:1 to 1:15, and more preferably from 1:2 to 1:10.

**[0069]** In another aspect of the catalyst used in the process of the present invention, the titanium compound component (1) is used after mixing with the phosphorus compound component (2b) comprising at least one member selected from the phosphorus compounds represented by the general formula (2) or (3).

**[0070]** Specific examples of the phosphorus compounds represented by the general formula (2) include phenylphosphonic acid, methylphosphonic acid, ethylphosphonic acid, propylphosphonic acid, isopropylphosphonic acid, butylphosphonic acid, tolylphosphonic acid, xyllyphosphonic acid, biphenylphosphonic acid, naphthylphosphonic acid, anthrylphosphonic acid, 2-carboxyphenylphosphonic acid, 3-carboxyphenylphosphonic acid, 4-carboxyphenylphosphonic acid, 2,3-dicarboxyphenylphosphonic acid, 2,4-dicarboxyphenyl phosphonic acid, 2,5-dicarboxyphenyl phosphonic acid, 2,6-dicarboxyphenyl phosphonic acid, 3,4-dicarboxyphenyl phosphonic acid, 3,5-dicarboxyphenyl phosphonic acid, 2,3,4-tricarboxyphenyl phosphonic acid, 2,3,5-tricarboxyphenyl phosphonic acid, 2,3,6-tricarboxyphenyl phosphonic acid, 2,4,5-tricarboxyphenyl phosphonic acid and 2,4,6-tricarboxyphenyl phosphonic acid in case p represents 0. Among these compounds, monoarylsulfonic acid is preferred.

**[0071]** Specific examples of the other phosphorus compounds represented by the general formula (2) include monomethyl phosphate, monoethyl phosphate, monotrimethyl phosphate, mono-n-butyl phosphate, monohexyl phosphate, monoheptyl phosphate, monononyl phosphate, monodecyl phosphate, monododecyl phosphate, monophenyl phosphate, monobenzyl phosphate, mono(4-dodecyl)phenyl phosphate, mono(4-methyl)phenyl phosphate, mono(4-ethyl)phenyl phosphate, mono(4-propyl)phenyl phosphate, mono(4-dodecylphenyl) phosphate, monotolyl phosphate, monoxylphenyl phosphate, monobiphenyl phosphate, mononaphthyl phosphate and monoanthryl phosphate in case p represents 1.

**[0072]** Specific examples of the phosphorus compound of the general formula (3) include tri(hydroxyethoxy) phosphate and tri(hydroxyethoxyethoxy) phosphate.

**[0073]** In the catalyst system used in the process of the present invention, the titanium compound component (1) and the phosphorus compound component (2b) may be used in a non-reacted mixture thereof. In this case, the mixing of the titanium compound component (1) to the phosphorus compound component (2b) is preferably controlled so that the ratio of a molar amount calculated in terms of titanium atom ( $m_T$ ) of the titanium compound component (1) to a molar amount calculated in terms of phosphorus atom ( $m_P$ ) of the phosphorus compound component,  $m_T/m_P$ , is within a range from 1:1 to 1:15, and more preferably from 1:2 to 1:10.

**[0074]** Even if the phosphorus compound components (2a) and (2b) containing the phosphorus compounds of the general formulae (1), (2) and (3) coexist as a reaction product or non-reacted mixture with the titanium compound component (1) in the transesterification reaction of the dialkylester of the aromatic dicarboxylic acid with ethylene glycol, they do not exert an adverse influence on the transesterification reaction and also exhibit a strong catalytic activity,



together with the titanium compound component (1), in the polycondensation reaction of the diester of the aromatic dicarboxylic acid with ethylene glycol.

**[0075]** In the process for producing the polyester of the present invention, a polymerization starting material comprising the diester of the aromatic dicarboxylic acid with ethylene glycol (or may be a low polymer (oligomer) thereof) is polycondensed in the presence of the catalyst.

**[0076]** The polycondensation reaction is preferably carried out at a temperature of 230 to 320°C under normal pressure or reduced pressure, preferably 0.05 Pa to 0.2 MPa, or under the combined conditions for 15 to 300 minutes.

**[0077]** In the process of the present invention, in case the catalyst system comprises a non-reacted mixture of the titanium compound component (1) with the phosphorus compound component (2a) or (2b), optionally, the whole amount of the titanium compound component (1) is added into the reaction system before or at the start of the transesterification, and

the whole amount of the phosphorus compound component (2a) or (2b) is added into the resultant reaction system from the transesterification reaction before or at the start of the polycondensation reaction.

**[0078]** In case the catalyst system comprises a reaction product of the titanium compound component (1) with the phosphorus compound component (2a), optionally, the whole amount of the catalyst system is added into the reaction system before or at the start of the transesterification reaction and

after the transesterification reaction is completed, the resultant reaction mixture is subjected to the polycondensation reaction.

**[0079]** In the process of the present invention, in case the diester of the aromatic dicarboxylic acid with ethylene glycol is produced by the transesterification reaction, optionally, before the transesterification reaction, a portion of the titanium compound component (1), or a portion the reaction product of the titanium compound component (1) with the phosphorus compound component (2a), or a portion the phosphorus compound component (2a) is added into the reaction system, and at least one stage during and after the completion of the transesterification reaction and before and during the polycondensation reaction, the remaining portion of the above-mentioned catalyst component is added into the reaction system.

**[0080]** In the process of the present invention, in case the diester of the aromatic dicarboxylic acid with ethylene glycol is produced by the diesterification reaction, optionally, the whole amount of the phosphorus compound component (2a) is added into the diesterification reaction system before the start of the diesterification reaction, or a portion of the phosphorus compound component (2a) is added into the diesterification reaction system before the start of the reaction, and the remaining portion of the phosphorus compound component (2a) is added, at least one stage during and after the completion of the diesterification reaction and before the start of and during the polycondensation reaction, into the reaction system.

**[0081]** According to the process of the present invention as mentioned above, a poly(ethylene aromatic carboxylate ester) resin having a good color tone is obtained without forming foreign matters (or with forming less foreign matters) which originate from the catalyst system used.

**[0082]** If necessary, reaction stabilizers such as trimethyl phosphate may be added into the polyester resin of the present invention in any stage during the production of the polyester resin and, if necessary, one or more members selected from additives such as antioxidants, ultraviolet absorbers, flame retardants, fluorescent whitening agents, matting agents, color-regulating agents and the like. It is particularly preferred that the polyester contains an antioxidant containing at least one member selected from hindered phenol compounds, and the content is preferably 1% by mass or less based on the mass of the polyester. When the content exceeds 1% by mass, there sometimes arises a problem in that thermal deterioration of the antioxidant itself causes the quality of the resulting product to be degraded. The hindered phenol compound for antioxidant used in the present invention can be selected from pentaerythritol-tetrakis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate], 3,9-bis[2-[3-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)propionyloxy]-1,1-dimethylethyl]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecane, 1,1,3-tris(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)butane, 1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzene, 1,3,5-tris-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzene)isophthalic acid, triethyl glycol-bis[3-(3-tert-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl)propionate], 1,6-hexanediol-bis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate], 2,2-thio-diethylene-bis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate] and octadecyl[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate]. These hindered phenol antioxidants are preferably used in combination with thioether secondary antioxidants.

**[0083]** Although the method of adding the hindered phenol antioxidant into the polyester is not specifically limited, the hindered phenol antioxidant is preferably added in any stage during or after the completion of the transesterification reaction and before the completion of the polycondensation reaction.

**[0084]** To finely control the color tone of the resulting polyester, color-regulating agents comprising one or more members selected from organic and inorganic blue pigments such as azo, triphenylmethane, quinoline, anthraquinone and phthalocyanine pigments can be added into the reaction system in the stage of producing the polyester. In the process of the present invention, as a matter of course, it is not necessary to use an inorganic blue pigment containing Co, which lowers the melt thermal stability of the polyester, as the color-regulating agent. Therefore, the polyester

obtained by the process of the present invention is substantially free from cobalt.

**[0085]** In the polyester obtained by the process of the present invention, the value L obtained by a Hunter type colorimeter is usually 80.0 or more and the value b is usually within a range from -2.0 to 5.0. When the value L of the polyester is less than 80.0, a high whiteness formed article, which can be put into practice, can not be obtained sometimes because the resulting polyester has poor whiteness. When the value b is less than -2.0, the resulting polyester has less yellowish tint, but a bluish tint increases. On the other hand, when the value b exceeds 5.0, the resulting polyester can not be used in the production of a practically useful formed article, sometimes, because of strong yellowish tint. The value L of the polyester obtained by the process of the present invention is preferably 82 or more, and particularly preferably 83 or more, while the value b is preferably within a range from -1.0 to 4.5, and particularly preferably from 0.0 to 0.4.

**[0086]** The value L and the value b of the polyester obtained by the process of the present invention are measured by the following procedure. That is, a polyester sample is melted at 290°C under vacuum for 10 minutes and formed into a plate having a thickness of  $3.0 \pm 1.0$  mm on an aluminum plate. The polyester specimen is immediately quenched in ice water, dried at 160°C for one hour, subjected to a crystallization treatment and then placed on a white standard plate for adjusting a colorimeter. The color tone of the surface of the platelike specimen on the standard plate is measured by using a colorimeter, for example, Hunter type color difference meter, CR-200 manufactured by Minolta Co., Ltd.

**[0087]** The intrinsic viscosity of the polyester in the present invention is not specifically limited, but is preferably within a range from 0.50 to 1.0. When the intrinsic viscosity is within the above range, melt forming can be easily carried out and the resulting formed article has a high strength. The intrinsic viscosity is more preferably within a range from 0.52 to 0.9, and particularly preferably from 0.05 to 0.8.

**[0088]** The intrinsic viscosity of the polyester is measured at a temperature of 35°C after dissolving the polyester to be tested in ortho-chlorophenol.

**[0089]** The polyester produced by solid phase polycondensation is generally used in the production of bottles, and therefore, it is preferred that the content of cyclic trimer of an ester of the aromatic dicarboxylic acid with ethylene glycol contained in the polyester and having an intrinsic viscosity of 0.70 to 0.90 is 0.5 % by weight or less, and the content of acetaldehyde in the polyester is 5 ppm or less.

**[0090]** The poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin produced by the process of the present invention preferably contains antimony element and germanium element, as impurities, each in a content controlled to 5/1000 molar% or less, and more preferably 2/1000 molar% or less.

**[0091]** When the content of antimony element and germanium element in the polyester exceeds 5/1000 molar%, the resulting polyester may have a dark blackish color peculiar to antimony element and incorporation of germanium element causes a problem such as increase in manufacturing cost of the resulting polyester.

**[0092]** As described above, the content of antimony element and germanium element in the poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin is controlled to 5/1000 molar% or less by controlling the content of antimony element and germanium element in the diester of the aromatic dicarboxylic acid with ethylene glycol to be subjected to the polycondensation reaction.

**[0093]** Polyester fibers can be produced from the poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin of the present invention.

**[0094]** In this case, the poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin preferably comprises, as a principal component, polyethylene terephthalate.

**[0095]** A polyester film can be produced from the poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin of the present invention.

**[0096]** In this case, the poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin preferably comprises, as a principal component, polyethylene terephthalate.

**[0097]** A bottle-formed polyester article can be produced from the poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin of the present invention.

**[0098]** In this case, the poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin preferably comprises, as a principal component, polyethylene terephthalate.

**[0099]** In an embodiment (1) of the process of the present invention, a polyethylene terephthalate resin is produced by using an ester of an aromatic dicarboxylic acid with ethylene glycol, which preferably contains, as a polycondensation material, ethylene terephthalate in an amount of 80 molar% or more, more preferably 85 molar% or more, and limiting each content of the antimony element and germanium element to 5/1000 molar% or less, while using the catalyst system and controlling the catalyst system so as to meet the above requirements (a), (b) and (c). In this embodiment (1), when the ester of the aromatic dicarboxylic acid with ethylene glycol is produced by the transesterification reaction, it is controlled that dimethyl terephthalate accounts for 80 molar% or more of the alkylester of the aromatic dicarboxylic acid. In this transesterification reaction, a portion or all of the titanium compound component (1) of the catalyst system used in the process of the present invention is added to the transesterification reaction system and the transesterification reaction is carried out under a pressure of 0.05 to 0.20 MPa and the resulting ester of the aromatic dicarboxylic

acid with ethylene glycol is subjected to the polycondensation reaction.

**[0100]** The polyethylene terephthalate resin obtained in the embodiment (1) preferably contains an ethylene terephthalate resin in an amount of 80 molar% or more, more preferably 85 molar% or more, and may be mixed with other resins other than the ethylene terephthalate resin. The polyethylene terephthalate resin means a polyester having an ethylene terephthalate structure as a principal repeating unit. As used herein, the principal repeating units contain ethylene terephthalate units in an amount of 80 molar% or more, more preferably 85 molar% or more, of the whole repeating units. In case where the polyethylene terephthalate resin is obtained by copolymerizing a third component other than the ethylene terephthalate component, there can be used, the third component (copolymerization component) may be selected from aromatic dicarboxylic acid other than terephthalic acid, such as 2,6-naphthalenedicarboxylic acid, isophthalic acid or phthalic acid; aliphatic dicarboxylic acid such as adipic acid, azelaic acid, sebacic acid or decanedicarboxylic acid; and alicyclic dicarboxylic acid such as cyclohexanedicarboxylic acid.

**[0101]** The polyester resin of the embodiment (1) preferably has an intrinsic viscosity (o-chlorophenol, 35°C) within a range from 0.50 to 0.80, more preferably from 0.55 to 0.75, and particularly preferably from 0.60 to 0.70.

**[0102]** In case the polyethylene terephthalate resin of the embodiment (1) is used to form a film, it may contain, as a lubricant, inert particles having an average particle diameter of 0.05 to 5.0  $\mu\text{m}$  in an amount of about 0.05 to 5.0% by weight, for the purpose of improving the handling property. For the purpose of maintaining high transparency as a feature of the polyethylene terephthalate resin of the present invention, the smaller the particle size of the inert particles, the smaller the amount of the inert particles, the better examples of the inert particles used as the lubricant include colloidal silica, porous silica, titanium oxide, calcium carbonate, calcium phosphate, barium sulfate, alumina, zirconia, kaolin, complex oxide particles, crosslinked polystyrene, crosslinked acrylic resin particles, crosslinked methacrylic resin particles and silicone particles. In case where the polyethylene terephthalate resin is used in various formed articles, for example, films, fibers and bottles, if necessary, it may contain various functional agents, for example, antioxidants, thermal stabilizers, viscosity modifiers, plasticizers, color hue modifiers, nucleating agents and ultraviolet absorbers.

**[0103]** In an embodiment (2) of the present invention, a diester of terephthalic acid with ethylene glycol is produced by the transesterification reaction (pressure: 0.05 to 0.20 MPa) of an dialkylester of terephthalic acid, preferably dimethyl terephthalate, with ethylene glycol using a catalyst system comprising non-reacted mixtures or reaction products of the titanium compound component (1) with the phosphorus compound component (2a) and, furthermore, the diester is polycondensed to produce a polyethylene terephthalate resin. At this time, the composition of the catalyst system is controlled so as to meet the constituent elements (a), (b) and (c). Polyester fibers are produced from the polyethylene terephthalate resin.

**[0104]** The polyester resin preferably has an intrinsic viscosity within a range from 0.40 to 0.80, more preferably from 0.45 to 0.75, and particularly preferably from 0.50 to 0.70. The intrinsic viscosity of less than 0.40 is not preferred because the resulting fibers may have an insufficient strength. On the other hand, when the intrinsic viscosity exceeds 0.80, the intrinsic viscosity of a raw polymer may be excessively high and it may be uneconomical.

**[0105]** In the embodiment (2) of the process of the present invention, the process for producing polyester fibers is not specifically limited and a conventionally known process for melt-spinning a polyester can be used. For example, it is preferred that a polyester is melted at a temperature within a range from 270 to 300°C and the molten polyester is spun while controlling a melt spinning rate within a range from 400 to 5000 m/min. When the spinning rate is within the above range, the resulting fibers have sufficient strength and can be wound up under stable conditions. The stretched yarn can be produced or by continuously stretching the polyester fibers after winding up the fibers or without winding up the fiber. Furthermore, the polyester fibers of the present invention may be subjected to a weight reduction treatment with alkali to cause the softness of the fibers to increase.

**[0106]** In the production of the polyester fibers, the shape of spinning orifices of the spinneret is not specifically limited and may be a circular or non-circular, or a spinning orifice for hollow fibers may be used.

**[0107]** In an embodiment (3) of the present invention, a diester of an aromatic dicarboxylic acid such as terephthalic acid with ethylene glycol, or an oligomer of the diester is produced, for example, by the transesterification reaction of high purity terephthalic acid with ethylene glycol, and the diester or oligomer is subjected to the polycondensation reaction, then the diester or oligomer is subjected to a polycondensation procedure. In this polycondensation, the diester or oligomer is polycondensed in the presence of a polycondensation catalyst system comprising a reaction product of a titanium compound component comprising a titanium alkoxide represented by the general formula (4) with a phosphorus compound component comprising a phosphorus compound represented by the general formula (1) in a glycol solvent, to produce a poly (ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin. The resulting a poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin is subjected to a film-forming step to produce a polyester film.

**[0108]** In the embodiment (3), a molar ratio of phosphorus atoms to titanium atoms, which are contained in the catalyst system, is preferably 1.0 or more and less than 8.0, and more preferably 2.0 or more and less than 7.0.

**[0109]** When the reaction product is contaminated with the non-reacted titanium compound component (1), the resulting polyester resin may have unsatisfactory color tone. When the reaction product is contaminated with the non-

reacted phosphorus compound component (2a), the polycondensation reaction of the ester of terephthalic acid with ethylene glycol may be inhibited.

[0110] The reaction of the titanium compound component (1) with the phosphorus compound component (2a) proceeds by mixing the titanium compound component (1) with the phosphorus compound component (2a) and heating the mixture. The reaction product usually exists in a solution state. To allow the reaction to proceed uniformly, it is preferred to use a process in which a glycol solvent solution of the titanium compound component (1) and a glycol solvent solution of the phosphorus compound component (2a) are prepared respectively and the mixture is heated. When the reaction temperature is room temperature, there arises a problem that the reaction proceeds insufficiently and the reaction requires excessive long time. Therefore, in order to uniformly and efficiently obtain a reaction product, the reaction is preferably carried out at a temperature within a range from 50 to 200°C and the reaction time is preferably within a range from 1 minute to 4 hours. When using ethylene glycol as a glycol, the reaction temperature is preferably within a range from 50 to 150°C and, when using hexamethylene glycol as a glycol, the reaction temperature is preferably within a range from 100 to 200°C. The reaction time is preferably within a range from 30 minutes to 2 hours in these cases.

[0111] The catalyst system used in the embodiment (3) preferably meet the above-mentioned requirements (a), (b) and (c).

[0112] In the embodiment (3), a polyester film can be produced by melt-extruding a poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin and quenching the extruded resin melt stream to form an undrawn film, and biaxially drawing the undrawn film. After drawing, the resulting polyester film may be subjected to a heat set treatment or a relaxing heat treatment, if necessary.

[0113] As the aromatic dicarboxylic acid, for example, there can be used terephthalic acid, phthalic acid, isophthalic acid, naphthalenedicarboxylic acid, diphenyldicarboxylic acid, diphenoxyethanedicarboxylic acid, or ester-forming derivatives thereof.

[0114] Also it is possible to use a small amount of an aliphatic dicarboxylic acid such as adipic acid, sebacic acid, azelaic acid or decanedicarboxylic acid, and an alicyclic dicarboxylic acid such as cyclohexanedicarboxylic acid may be used in combination with the aromatic dicarboxylic acid. Also, ester-forming derivatives of the above-mentioned compounds may be used. Further, it is possible to use a small amount (10 molar% or less) of an alicyclic glycol such as trimethylene glycol, propylene glycol, tetramethylene glycol, neopentyl glycol, hexamethylene glycol, dodecamethylene glycol or cyclohexane dimethanol, and an aromatic diol such as bisphenol, hydroquinone or 2,2-bis(4-β-hydroxyethoxyphenyl)propanes in combination with ethylene glycol.

[0115] Furthermore, a small amount (1 molar% or less) of a polyfunctional compound such as trimesic acid, trimethylolethane, trimethylolpropane, trimethylolmethane or pentaerythritol may be used in combination with the aromatic dicarboxylic acid.

[0116] In the embodiment (3), the polyester constituting the polyester film is preferably polyethylene terephthalate wherein terephthalic acid or an ester-forming derivative thereof is used in an amount of 80 molar% or more, preferably 90 molar% or more, based on 100 molar% of the aromatic dicarboxylic acid, while ethylene glycol or an ester-forming derivative thereof is used in an amount of 80 molar% or more, preferably 90 molar% or more, based on 100 molar% of the aliphatic glycol. Particularly preferred is polyethylene terephthalate produced through the esterification reaction so that terephthalic acid accounts for 80 molar% of entire dicarboxylic acid component used as a raw material. In comparison with polyethylene terephthalate produced by using dimethyl terephthalate as a starting compound polyethylene terephthalate produced by using terephthalic acid as a starting compound does not need a transesterification reaction catalyst and a stabilizer to be added to deactivate the transesterification reaction catalyst. As a result, there is the advantage that an interaction between the phosphorus compound added as the stabilizer and the titanium compound is suppressed and the amount of the titanium compound can be reduced.

[0117] The process for producing a polyester through the esterification reaction will now be described in detail.

(Esterification procedure)

[0118] First, upon production of the polyester, an aromatic dicarboxylic acid is esterified with an aliphatic glycol. For example, a slurry containing the aromatic dicarboxylic acid and the aliphatic glycol is prepared. The slurry usually contains 1.1 to 1.6 moles, preferably 1.2 to 1.4 moles, of the aliphatic glycol per mole of the aromatic dicarboxylic acid. The slurry is continuously fed to an esterification reaction procedure.

[0119] The esterification reaction is preferably carried out by a procedure which is carried out in a single stage while self-circulating a reaction mixture, or a procedure which is carried out by combining two or more esterification reactors with each other in series. In both cases, the reaction is carried out while removing water produced during the reaction out of the system using a rectifying column under the conditions where an aliphatic glycol is refluxed.

[0120] In case the esterification is continuously carried out in a single stage while self-circulating the reaction mixture the reaction is usually carried out at the reaction temperature within a range from 240 to 280°C, preferably from 250

to 270°C, under the reaction pressure within a range from the ambient atmospheric pressure to 0.3 MPa. The reaction is preferably carried out until the esterification degree reaches 90% or more, and preferably 95% or more.

[0121] By this esterification procedure, an esterification reaction product (oligomer) of the aromatic dicarboxylic acid with the aliphatic glycol is obtained and the polymerization degree of this oligomer is preferably within a range from 4 to 10. The oligomer thus obtained is fed to the following polycondensation step.

(Polycondensation procedure)

[0122] In the polycondensation procedure, the oligomer obtained in the esterification procedure is polycondensed by heating to a temperature higher than a melting point of the polyester (usually from 240 to 280°C) in the presence of the above-mentioned polycondensation catalyst. The polycondensation reaction is preferably carried out while distilling off the non-reacted aliphatic glycol and the aliphatic glycol produced during the polycondensation reaction out of the reaction system.

[0123] The polycondensation reaction may be carried out in a single reaction vessel, or may be separately carried out in plural reaction vessels. In case the polycondensation reaction is carried out in two stages, the polycondensation reaction in the first vessel is carried out under the conditions of the reaction temperature within a range from 245 to 290°C, preferably from 260 to 280°C, and the reaction pressure within a range from 100 to 1 kPa, preferably from 50 to 2 kPa. The final polycondensation reaction in the second vessel is carried out under the conditions of the reaction temperature within a range from 265 to 300°C, preferably 270 to 290°C, and the reaction pressure within a range from 1000 to 10 Pa, preferably from 500 to 30 Pa.

[0124] In the manner described above, the polyester for constituting the polyester film can be produced and the resulting polyester is formed into granules (chips) by extruding in a molten state and then cooling. The resulting polyester preferably has an intrinsic viscosity (hereinafter referred to as IV) within a range from 0.40 to 0.80 dl/g, and more preferably from 0.50 to 0.70 dl/g.

[0125] The polyester film of the present invention may be a single-layer film, or a laminate film comprising two or more layers. In case of the laminated film, one or more layers may comprise the polyester film of the present invention, and preferably all layers comprise the polyester film of the present invention.

[0126] Manufacturing conditions such as drawing conditions upon forming into a film may be appropriately established in response to physical properties such as surface properties, density and thermal shrinkage, of the target film. For example, the above-mentioned undrawn film is monoaxially drawn (in a longitudinal or lateral direction) at a draw ratio of 2.5 times or more, preferably 3 times or more, at a temperature within a range from  $[T_g - 10]$  to  $[T_g + 60]$ °C, and then drawn in a direction perpendicular to the above drawing direction at a draw ratio of 2.5 times or more, preferably 3 times or more, at a temperature within a range from  $T_g$  to  $[T_g + 70]$ °C. If necessary, the resulting drawn film may be further drawn in a longitudinal or transverse direction. An area draw ratio which is the product of the longitudinal draw ratio and the transverse draw ratio is preferably 9 or more, more preferably 12 to 35, and particularly preferably 15 to 30. After drawing, the drawn film may be subjected to a heat set treatment and, if necessary, the drawn film may be subjected to a relaxing heat treatment before or after the heat set treatment. The heat set treatment is preferably carried out at a temperature within a range from  $[T_g + 70]$  to  $[T_m - 10]$ °C ( $T_m$ : melting point of polyester), for example, 180 to 250°C and the heat set time is preferably within a range from 1 to 60 seconds.

[0127] In the polyester film of the present invention, inert particles having an average particle size of 0.05 to 5.0  $\mu\text{m}$  may be added as a lubricant in an amount of about 0.05 to 50% by weight for the purpose of improving the handling property. Examples of the inert particles to be added include colloidal silica, porous silica, titanium oxide, calcium carbonate, calcium phosphate, barium sulfate, alumina, zirconia, kaolin, and complex oxide particles, crosslinked polystyrene particles, crosslinked acrylic resin particles, crosslinked methacrylic resin particles and silicone particles.

[0128] In an embodiment (4) of the present invention, when the transesterification reaction of a dialkylester of an aromatic dicarboxylic acid with ethylene glycol is carried out in the presence of the catalyst system and the polycondensation reaction is carried out to produce a polyester resin, dimethyl terephthalate recovered by depolymerizing a polyalkylene terephthalate is used as a portion of 70% by weight or more of the dialkylester of the aromatic dicarboxylic acid. At this time, the catalyst system is preferably used after preparing so as to meet the above-mentioned requirements (a), (b) and (c).

[0129] In the embodiment (4), the polyalkylene terephthalate subjected to the depolymerization is preferably polyethylene terephthalate and, for example, recovered polyesters such as recovered bottles, recovered polyester fiber products, recovered polyester film products and scrap polymers generated in the manufacturing processes of these products are used particularly preferably. In case dimethyl terephthalate obtained by depolymerizing the polyalkylene terephthalate is used in an amount less than 70% by weight, a proportion of the component originating from the recovered dimethyl terephthalate is less than 50% among the components contained in the finally obtained polyester or polyester fibers, and thus reducing an impression of environmentally friendly product. Therefore, it is not preferred. The dimethyl terephthalate obtained by depolymerizing the polyalkylene terephthalate is preferably used in an amount

of 80% by weight or more, and more preferably 90% by weight or more.

**[0130]** The process for producing the dimethyl terephthalate obtained by depolymerizing the polyalkylene terephthalate used in the present invention is not specifically limited and includes, for example, procedures of depolymerizing polyethylene terephthalate with ethylene glycol, transesterifying with methanol and purifying the resulting dimethyl terephthalate by means of recrystallization or distillation. Among impurities contained in dimethyl terephthalate obtained by depolymerizing the polyalkylene terephthalate, the content of 2-hydroxyterephthalic acid is preferably 2 ppm or less.

**[0131]** The polyester produced by the above procedures can be used to produce fibers, films and bottles. Fibers can be produced by the procedures described in the embodiment (2), and the films can be produced by the procedures described in the embodiment (3).

**[0132]** In an embodiment (5) of the present invention, a polyethylene terephthalate film is produced by the process of the present invention. In this embodiment the content of impurities contained in terephthalic acid (TA) used as a starting material is controlled as follows: the content of monomethyl terephthalate (MMT) is controlled to 1000 ppm or less and the total content of 4-carboxybenzaldehyde (4-CBA), para-toluic acid (p-TA), benzoic acid (BA) and dimethyl hydroxyterephthalate (HDT) is controlled to 1 ppm or less. Terephthalic acid may be obtained by depolymerizing a used polyester packaging material by heating in an alkylene glycol and hydrolyzing dimethyl terephthalate (DMT) obtained by transesterifying the depolymerization product with methanol. As the polycondensation catalyst system, a reaction product of a titanium alkoxide of the general formula (4) with a phosphorus compound of the general formula (1) is employed. The ratio of the molar amount of phosphorus atoms to that of titanium atoms in the catalyst is preferably 1.0 or more and less than 8.0.

**[0133]** In the embodiment (5), in order to obtain terephthalic acid, which contains MMT in a content of 1000 ppm or less, the hydrolysis reaction of DMT is preferably carried out at a temperature within a range from 230 to 260°C under a pressure within a range from 3.0 to 4.6 MPa (gauge pressure), and more preferably at a temperature within a range from 250 to 260°C under a pressure within a range from 4.0 to 4.6 MPa (gauge pressure), for 2 to 3 hours. MeOH produced during the hydrolysis reaction is removed, together with dimethyl ether produced as a by-product, by introducing stripping steam into a reactor.

**[0134]** TA produced during the hydrolysis reaction is collected by suspending or dissolving in water, discharging it out of the reactor, and subjecting it to a plurality of crystallization treatments and to a solid-liquid separation procedure. The resulting TA cake can be subjected to drying, grinding and preparing a slurry and then to a esterification reaction and the polycondensation reaction.

**[0135]** The content of MMT in the terephthalic acid obtained by the above procedures is 1000 ppm, while the total content of 4-CBA, p-TA, BA and HDT is 1 ppm or less, and therefore terephthalic acid is suitable for a polyester resin for film.

**[0136]** Since TA contains MMT in an amount of less than 1000 ppm, glycol terminals of polyethylene terephthalate obtained by the polycondensation reaction are blocked and the thermal stability thereof is improved. However, if the content exceeds 1000 ppm, the transparency of the resulting polyethylene terephthalate may be decreased.

**[0137]** In the polyethylene terephthalate resin of the embodiment (5), it is preferred that the TA component accounts for 85 molar% based on the entire acid component, and the ethylene glycol component accounts for 85 molar% based on entire diol component.

**[0138]** The total content of the poly(alkylene aromatic dicarboxylate ester) resin other than polyethylene terephthalate, which may be contained in the polyethylene terephthalate of the embodiment (5), is 15 molar% or less and the acid component may be selected from aromatic dicarboxylic acid components for example, 2,6-naphthalenedicarboxylic acid, 2,7-naphthalenedicarboxylic acid, 1,5-naphthalenedicarboxylic acid, 1,7-naphthalenedicarboxylic acid, other isomers of naphthalenedicarboxylic acids, isophthalic acid, diphenyldicarboxylic acid, diphenoxyethanedicarboxylic acid, diphenyletherdicarboxylic acid and diphenylsulfonedicarboxylic acid; alicyclic dicarboxylic acid components, for example, hexahydroterephthalic acid and hexahydroisophthalic acid; aliphatic dicarboxylic acid components, for example, adipic acid, sebacic acid and azelaic acid; and difunctional carboxylic acid components, for example, hydroxycarboxylic acids such as p-β-hydroxyethoxybenzoic acid and ε-oxyacaproic acid. The diol component other than ethylene glycol may be at least one member selected from trimethylene glycol, tetramethylene glycol, hexamethylene glycol, decamethylene glycol, neopentyl glycol, diethylene glycol, 1,1-cyclohexane dimethanol, 1,4-cyclohexane dimethanol, 2,2-bis(4'-β-hydroxyphenyl)propane and bis(4'-β-hydroxyethoxyphenyl)sulfone. Furthermore, a tri- or poly- functional compound may be copolymerized in the amount of 10% or less.

**[0139]** In the embodiment (5), a drawn polyester film is produced by melt-extruding the polyester resin obtained by the above procedures and quenching the extruded melt stream to form a undrawn film, and biaxially drawing the undrawn film. After drawing, the resulting polyester film is optionally subjected to a heat set treatment and/or a relaxing heat treatment, if necessary.

**[0140]** In an embodiment (6) of the present invention, a polyester film is produced from a polyester resin which is produced by the procedures in which a used polyester material is subjected to the depolymerization reaction, the transesterification treatment and the hydrolysis treatment, to prepare an alkyl aromatic dicarboxylate ester containing

dimethyl terephthalate in a content of 70% by weight or more; the resultant alkyl aromatic dicarboxylate ester and ethylene glycol are transesterified in the presence of a portion of the catalyst system; the resultant reaction mixture is added with the remaining portion of the catalyst system and the ester or oligomer contained in the reaction mixture is polycondensed, to produce the polyester resin. In this case, a mixture of a titanium compound component (1) with a phosphorus compound component (2a) is used as the catalyst system. The titanium compound component (1) is used as the catalyst in the transesterification reaction, and then the phosphorus compound component (2a) is added for the polycondensation reaction of the resulting ester or an oligomer thereof. The catalyst preferably meets the above-mentioned requirements (a), (b) and (c). In the resulting polyester resin, the content of repeating ethylene terephthalate units is preferably 80 molar% or more based on the amount of all the ester repeating units. The dicarboxylic acid component and the diol component of repeating non-ethylene terephthalate units in the polyester may be the same as those described in the embodiment (5).

**[0141]** In the procedures of the embodiment (6), dimethyl terephthalate obtained by depolymerizing the polyalkylene terephthalate is preferably used, as the dialkylester of the aromatic dicarboxylic acid which is a starting material of the polyester, in the content of 50 molar% or more based on total molar amount of the acid component for the polyester.

**[0142]** As the polyalkylene terephthalate, polyethylene terephthalate is preferred, and recovered polyesters such as recovered PET bottles, recovered polyester fiber products, recovered polyester film products and scrap polymers generated in the manufacturing processes of these products are used particularly preferably.

**[0143]** In case dimethyl terephthalate obtained by depolymerizing the polyalkylene terephthalate is used in the content of 70% by mass or less, a proportion of the component originating from the recovered dimethyl terephthalate is less than 50% among the components contained in the polyester obtained finally or polyester fibers, and thus the efficiency of the used polyester products in reuse thereof is insufficient. The content of dimethyl terephthalate obtained by depolymerizing the polyalkylene terephthalate is preferably 80% by weight or more, and more preferably 90% by weight or more, based on the total amount of the dialkyl aromatic dicarboxylate ester.

**[0144]** When the recycled dimethyl terephthalate is employed, procedures for producing the dimethyl terephthalate are not specifically limited. For example, in the procedures, polyethylene terephthalate is depolymerized with ethylene glycol, the resultant product is transesterified with methanol and the resulting dimethyl terephthalate is purified by means of recrystallization or distillation. Among impurities contained in dimethyl terephthalate obtained by depolymerizing the polyalkylene terephthalate, the content of 2-hydroxyterephthalic acid is preferably 2 ppm or less.

**[0145]** The intrinsic viscosity of the polyester usable for the polyester film is not specifically limited. Usually, it is preferably within a range from 0.50 to 0.80, more preferably from 0.55 to 0.75, and particularly preferably from 0.60 to 0.70. When the intrinsic viscosity is within the above range, the resulting film has a sufficient mechanical strength and the polymer for the film is not necessary to have an excessively increased intrinsic viscosity. Therefore, it is economically advantageous.

**[0146]** The process for producing the polyester film is not specifically limited and the polyester film can be produced by melt-extruding the polyester resin obtained by the above process and quenching the resin to form an undrawn film, and biaxially drawing the undrawn film. After drawing, the resulting polyester film may be subjected to a heat set treatment and/or a relaxing heat treatment, if necessary.

**[0147]** In an embodiment (7) of the present invention, for the production of a polyester resin having an ethylene terephthalate structures as principal repeating units, a mixture of a titanium compound component (1) and a phosphorus compound component (2b) comprising at least one member selected from the phosphorus compound of the general formulae (2) and (3) is used as a catalyst system. A titanium alkoxide usable for the titanium compound component (1) is preferably selected from the compound of the general formula (4). The catalyst system usable for the embodiment (7) preferably meets the above-mentioned requirements (a), (b) and (c).

**[0148]** In the embodiment (7), an ester of terephthalic acid with ethylene glycol, or an oligomer thereof is preferably produced by the transesterification reaction of the dialkylester of terephthalic acid with ethylene glycol, and the dialkylester of terephthalic acid is preferably dimethyl terephthalate. A portion or all of dimethyl terephthalate subjected to the transesterification reaction may be one regenerated from used shaped articles (for example, fibers, films and bottles) of a polyester resin, preferably a polyethylene terephthalate resin.

**[0149]** The polyester film obtained by the procedures of the embodiment (7) can be used to produce fibers. The polyester for this use preferably has an intrinsic viscosity (o-chlorophenol, 35°C) within a range from 0.40 to 0.80, more preferably from 0.45 to 0.75, and particularly preferably from 0.50 to 0.70. The intrinsic viscosity of less than 0.40 is not preferred, because the resulting fibers have poor mechanical strength. On the other hand, when the intrinsic viscosity exceeds 0.80, and when the resulting polyester is subjected to melt spinning the melt of the polyester may exhibit an excessively increased viscosity.

**[0150]** When polyester fibers are produced from the polyester resin of the embodiment aspect (7), the fiber-producing procedures used in the embodiment (4) may be utilized.

## EXAMPLES

[0151] The present invention will be explained by way of the following Examples.

5 [0152] In the following Examples and Comparative Examples, the resulting polyester resins, fibers and films were subjected to the following tests.

1. Intrinsic viscosity

10 [0153] 0.6 g of a polyester was heat-dissolved in 50 ml of ortho-chlorophenol and after cooling to room temperature, the viscosity of the resulting polyester solution was measured at a temperature of 35°C using an Ostwald viscometer and the intrinsic viscosity (IV) of the polyester was calculated from data of the resulting solution viscosity.

2. Color tone of polymer (color value L and color value b)

15 [0154] A sample of a polymer was melted at 290°C under vacuum for 10 minutes, the melt was formed into a plate having a thickness of  $3.0 \pm 1.0$  mm on an aluminum plate, and then immediately quenched in ice water. The resulting plate was dried at 160°C for one hour, subjected to a crystallization treatment and then placed on a white standard plate for adjusting a color difference meter. The color value L and the color value b were measured by a Hunter type color difference meter CR-200 manufactured by Minolta Co., Ltd. The value L indicates the brightness and the larger  
20 the numerical value, the higher the brightness. The larger the value b, the larger the degree of the yellowish tint.

3. Analysis of metal content

25 [0155] The concentration of titanium atoms and the concentration of phosphorus atoms in the catalyst were determined in the following manner. In case of a catalyst solution, the catalyst solution was placed as a sample, into a liquid cell, while in case of being contained in the polyester resin, a granular polyester sample containing the catalyst was melted with heating on an aluminum plate and formed into a formed article having a planar surface using a compression presser. Then, each sample was quantitatively analyzed by a fluorescent X-ray spectrometer (Model 3270E, manufactured by Rigaku Denki Co., Ltd.).

30 [0156] The concentration of titanium atoms in a polymer, to which titanium oxide was added as a delusterant, was determined in the following manner. A sample was dissolved in hexafluoroisopropanol and titanium oxide particles were sedimentated from the solution using a centrifugal separator. After recovering only a supernatant liquid by a decantation process, the solvent in the recovered supernatant liquid was vaporized to produce a test sample, which was subjected to the measurement.

35

4. Diethylene glycol (DEG) content

[0157] A polymer was decomposed by using hydrazine hydrate and the content of diethylene glycol in the decomposition product was measured by gas chromatography (model: 263-70, manufactured by Hitachi, Ltd.).

40

5. Color tone of drawn film (color value L and color value b)

[0158] Five pieces of a biaxially drawn polyester film were superimposed on each other and the resulting superimposed pieces were crystallized by heat-treating in a drying machine at 160°C for 90 minutes. Then, the value L and the value b of the film were measured by a color machine, Model CM-7500, manufactured by Color Machine Co., Ltd.

45

6. Haze

50 [0159] A granular polymer sample was heat-treated and dried in a drying machine at 150°C for 6 hours, melted with heating at 290°C in a melt extruder, extruded in the form of a sheet onto a rotary cooling drum and then rapidly cooled and solidified to produce an undrawn film (sheet) having a thickness of 500  $\mu\text{m}$ . After sampling a portion of the resultant undrawn film free from surface scratch, the Haze value of the sample was measured by a turbidimeter (HDH-1001DP) manufactured by Nippon Denshoku Industries Co., Ltd.

55

7. Thermal stability (undrawn film)

[0160] A value (A) of the intrinsic viscosity of the sample of an undrawn film prepared for the measurement of Haze and a value (B) of the intrinsic viscosity of a polymer used to produce the undrawn film were determined. The



thermal stability of the undrawn film to be tested was evaluated from a difference value (B - A) in accordance with the following criteria.

Special class	0-0.05 (particularly excellent thermal stability)
First class	0.05-0.10 (excellent thermal stability)
Second class	0.10-0.15 (good thermal stability)
Third class	> 0.15 (poor thermal stability)

#### 8. Thermal stability (biaxially drawn film)

**[0161]** Five pieces of a biaxially drawn polyester film were superimposed on each other and the resulting superimposed pieces were crystallized by heat-treating in a drying machine at 160°C for 90 minutes and a value (A) of the intrinsic viscosity of the resulting biaxially drawn film and a value (B) of the intrinsic viscosity of a polymer used to produce the biaxially drawn film were determined. The thermal stability was evaluated from a difference value (B - A) in accordance with the following criteria.

Special class	0-0.05 (particularly excellent thermal stability)
First class	0.05-0.10 (excellent thermal stability)
Second class	0.10-0.15 (ordinary thermal stability)
Third class	> 0.15 (poor thermal stability)

#### 9. Analysis of dimethyl terephthalate

##### (a) Content of dimethyl 2-hydroxyterephthalate

**[0162]** Dimethyl terephthalate was dissolved in an acetone solvent and the content of dimethyl 2-hydroxyterephthalate in this solution was determined by gas chromatography (Model HP5890, manufactured by Hewlett-Packard Company; capillary column DB-17, manufactured by J&W Inc.) and then determined by mass spectrometric analysis using GC-MASS (GC/mass spectrometer, Model HP6890/HP5973, manufactured by Hewlett-Packard Company; capillary column DB-17, manufactured by J&W Inc.).

#### 10. Analysis of terephthalic acid

##### (a) Mass concentrations of 4-carboxybenzaldehyde, paratoluic acid and hydroxybenzaldehyde

**[0163]** A sample of test terephthalic acid was dissolved in 2N ammonia water and the resulting solution was subjected to a liquid chromatograph system (LC-6A, STRΦDS-H column) manufactured by Shimadzu Corporation and, after separating 4-carboxybenzaldehyde, paratoluic acid and hydroxybenzaldehyde from the solution, the mass concentrations of the compounds were measured.

##### (b) Mass concentration of monomethyl terephthalate

**[0164]** A sample of terephthalic acid to be tested was subjected to high speed liquid chromatography (apparatus: Model HPLC D-7000, manufactured by Hitachi, Ltd.; packed column: RP-18, 2 columns) and then the mass concentration of monomethyl terephthalate contained in the sample was measured.

##### (c) Mass concentration of benzoic acid

**[0165]** After a sample of terephthalic acid to be tested was esterified with diazomethane, the resulting ester was subjected to gas chromatography using 10% SE-30 as a separation column and the mass concentration of benzoic acid contained in the sample was measured by using n-tridecane as an internal standard.

#### 11. Layers of deposit formed around spinneret

**[0166]** After a polyester to be tested was formed into chips, the resulting chips were melted at 290°C, and the melt was extruded through a spinneret having 12 spinning orifices each having a hole diameter of 0.15 mmΦ, and the melt-

spinning was continuously carried out at a spinning speed of 600 m/min for 2 days. Then, a height of each layer of a deposit formed on the outer peripheries of a spinning orifices of the spinneret was measured. A bending of filamentary stream of the extruded polyester melt is promoted with increase in the height of the deposit layer formed around the outer edge of the spinning orifice, and the formability of the polyester becomes poor. That is, the height of the deposit layer formed around the spinning orifice is an index of the formability of the polyester.

## 12. Tensile strength and ultimate elongation of fibers

**[0167]** The tensile strength and the ultimate elongation of fibers were measured in accordance with the procedure described in JIS L 1013.

### [Production Example 1]

#### Synthesis of titanium trimellitate

**[0168]** To an ethylene glycol solution prepared by mixing 2 parts by mass of trimellitic anhydride with 98 parts by mass of ethylene glycol, tetrabutoxytitanium was added in an amount enough to control a molar ratio thereof to trimellitic anhydride to 0.5, and then the resulting mixture was reacted by maintaining in an air at a temperature of 80°C under the ambient atmospheric pressure for 60 minutes. After cooling it to room temperature, the product was subjected to recrystallization from acetone in an amount of 10 times that of the product and, the resultant deposit was collected by filtering through a filter paper and dried at 100°C for 2 hours, to prepare the target titanium compound.

### [Example 1]

**[0169]** A mixture of 100 parts by mass of dimethyl terephthalate with 70 parts by mass of ethylene glycol was admixed with 0.009 parts by mass of tetra-n-butyl titanate in an SUS (stainless steel) vessel in which a reaction under pressure can be carried out and the resulting admixture was subjected to transesterification in the vessel by increasing the temperature from 140°C to 240°C under a pressure of 0.07 MPa. Then, 0.04 parts by mass of triethyl phosphonoacetate was added to the reaction mixture, to complete the transesterification reaction.

**[0170]** The reaction product was placed in a polymerization vessel and then subjected to a polycondensation reaction by heating it to a temperature of 290°C under high vacuum of 26.7 Pa (0.2 mmHg) or less to produce a polyethylene terephthalate resin which has an intrinsic viscosity of 0.60 and contains diethylene glycol in a content of 1.5% by mass (based on the molar amount of an ethylene terephthalate component).

**[0171]** The polyethylene terephthalate resin was continuously extruded in the form of filamentary streams through a extruding orifices of a melt-sipping apparatus, and then the filamentary streams were cooled and cut into granular pellets each having a length of about 3 mm. The resulting pellets were dried at 180°C for 3 hours and then subjected to a melt spinning procedure to produce an undrawn filament yarn having a yarn count of 333 dtex/36 fil. Then, the undrawn filament yarn was drawn at a draw ratio of 4.0, to provide a drawn multi-filament yarn having a yarn count of 83.25 dtex/36 fil.

**[0172]** Separately the same dry pellets as mentioned above were fed in a single-screw kneading extruder (inner diameter: 65 mm, path length: 1000 mm, residence time: 10 minutes), melt-kneaded while gradually raising the temperature of the feed in the extruder from 280°C to 300°C, and then the polyester melt was extruded through a die to produce a undrawn film. The resulting undrawn film was biaxially drawn at 90°C at a longitudinal draw ratio of 3.5 and a transverse draw ratio of 4.0, and then heat set at 200°C, to produce a film having a thickness of 15 µm.

### [Example 2]

**[0173]** A polyester resin was produced in the same manner as in Example 1, except that the polycondensation reaction was carried out using 0.016 parts by mass of titanium trimellitate synthesized in Production Example 1 as a titanium compound. The properties of the resulting polyester composition fibers and undrawn film produced by using the polyester composition are shown in Table 1.

### [Examples 3 to 9 and Comparative Examples 1 to 7]

**[0174]** In each of Examples 3 to 9 and Comparative Examples 1 to 7, a polyester resin composition was produced by the same procedures as in Example 1, except that the types and amounts of the titanium compound and the phosphorus compound were changed as shown in Table 1. The properties of the resulting polyester resins and the undrawn film obtained by using the same are shown in Table 1.

## [Comparative Example 8]

5 [0175] A mixture of 100 parts by mass of dimethyl terephthalate and 70 parts by mass of ethylene glycol was admixed with 0.009 parts by mass of tetra-n-butyl titanate in an SUS (stainless steel) vessel in which a reaction under a pressure can be carried out and the resulting mixture was subjected to a transesterification reaction by heating it from 140°C to 240°C under a pressure of 0.07 MPa. Then, 0.04 parts by mass of triethyl phosphonoacetate was added to the reaction admixture, to complete the transesterification reaction.

10 [0176] After 0.053 parts by mass of diantimony trioxide was added to the resultant reaction mixture, the mixture was placed in a polymerization vessel and then subjected to a polycondensation reaction by heating it to 290°C under high vacuum of 26.67 Pa (0.2 mmHg) or less, to produce a polyester resin which had an intrinsic viscosity of 0.60 and contained diethylene glycol in a content of 1.5% by mass.

## [Example 10]

15 [0177] A polyester resin was produced and then fibers were produced by same procedures as in Example 1, except that the amounts of the titanium compound and the phosphorus compound were changed as shown in Table 1 and, after the completion of the transesterification reaction, 20% by mass of titanium oxide having an average particle size of 0.3  $\mu\text{m}$  and 1.5 parts by mass of an ethylene glycol slurry were added to the resultant reaction mixture. The measurement results are shown in Table 1.

20

## [Example 11]

25 [0178] The same procedures as in Example 1 were carried out to produce a polyester resin and fibers, except that the amounts of the titanium compound and the phosphorus compound were changed as shown in Table 1 and, after the completion of the transesterification reaction, 0.02 parts by mass of pentaerythritol-tetrakis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate] (manufactured by Ciba Speciality Chemicals Inc., under the trademark of Irganox 1010) was added to the resultant reaction mixture. The measurement results are shown in Table 1.

## [Example 12]

30

35 [0179] A slurry prepared by mixing 200 parts by mass of terephthalic acid with 105 parts by mass of ethylene glycol was charged in a reactor equipped with a stirrer, a rectifying column and a water distillation condenser. Then, the slurry was subjected to an esterification reaction at 270°C under a pressure of 0.3 MPa for 240 minutes. After a half portion of the resulting reaction mixture was removed, the residual half portion of the reaction mixture was maintained at a temperature of 250°C and 100 parts by mass of terephthalic acid, and 52 parts by mass of an ethylene glycol slurry were fed into the reaction system under the ambient atmospheric pressure over 150 minutes. Then, the esterification reaction was carried out under the ambient atmospheric pressure over 90 minutes. During the reaction, the temperature of the reaction system was maintained at 250°C.

40 [0180] After the half portion of the resulting reaction product was removed, 100 parts by mass of terephthalic acid and 52 parts by mass of an ethylene glycol slurry were fed and the esterification reaction was carried out, and then these procedures were repeated until the content of diethylene glycol in the reaction product is stabilized.

45 [0181] After the content of diethylene glycol in the reaction product was stabilized, a half portion of the reaction product mixture obtained by the esterification reaction was transferred to a polycondensation reaction apparatus and 0.018 parts by mass of the titanium catalyst produced in Preliminary Example 1 and 0.040 parts by mass of triethyl phosphate were added thereto. Then, the polycondensation reaction was carried out by heating the mixture to 285°C under high vacuum of 26.67 Pa or less to produce a polyester which had an intrinsic viscosity of 0.62 and contained diethylene glycol in a content of 1.0% by mass, and fibers were produced by using the polyester by the same procedure as in Example 1. The measurement results are shown in Table 1.

50

55

Table 1

	Polyester polymer										Color tone	
	Titanium compound		Phosphorus compound		Molar ratio $M_p/M_{Ti}$	$M_n + M_p$	Sb compound ( $Sb_2O_3$ ) mmol %	Titanium oxide (% by mass)	Antioxidant	IV	Value	
	Kind	Content (mmol %)	Kind	Content (mmol %)							L	b
Example 1	TBT	5	TEPA	30	6	35	-	-	-	0.620	79.0	3.0
Example 2	TNT	5	TEPA	30	6	35	-	-	-	0.620	80.0	2.8
Example 3	TNT	5	PPE	30	6	35	-	-	-	0.620	78.0	3.0
Example 4	TNT	5	HPE	30	6	35	-	-	-	0.620	80.0	2.3
Example 5	TNT	3	TEPA	15	5	18	-	-	-	0.600	80.0	3.3
Example 6	TNT	7	TEPA	50	7	57	-	-	-	0.600	76.0	4.3
Example 7	TNT	5	Orthophosphoric acid	30	6	35	-	-	-	0.600	77.0	4.0
Example 8	TNT	5	TMP	30	6	35	-	-	-	0.600	78.0	4.5
Example 9	Titanium oxide	5	TEPA	30	6	35	-	-	-	0.620	75.5	7.5
Example 10	TNT	5	TEPA	30	6	35	-	0.3	-	0.620	80.5	2.0
Example 11	TNT	5	TEPA	30	6	35	-	-	200	0.620	82.1	0.3
Example 12	TNT	6	TEPA	30	6	35	-	-	-	0.620	77.0	12.0
Comparative Example 1	TNT	15	TEPA	45	3	60	-	-	-	0.640	77.0	12.0
Comparative Example 2	TNT	25	TEPA	50	3	75	-	-	-	0.640	77.0	12.0
Comparative Example 3	TNT	1.5	TEPA	10	6.7	11.5	-	-	-	0.450	83.0	-1.0
Comparative Example 4	TNT	5	TEPA	7	1.4	12	-	-	-	0.640	77.0	11.0
Comparative Example 5	TNT	5	TEPA	90	18	95	-	-	-	0.520	83.0	0.0
Comparative Example 6	TNT	9	TEPA	100	11.1	109	-	-	-	0.600	78.0	3.0
Comparative Example 7	TNT	2	TEPA	7	3.5	9	-	-	-	0.600	80.0	2.0
Comparative Example 8	TBT	5	TEPA	30	6	35	31	-	-	0.640	70.0	2.5

Table 1 (continued)

	Properties of non-stretched film		Properties of fibers		
	Haze value	Thermal stability	Tensile strength (cN/dtex)	Ultimate elongation (%)	Height of spinneret foreign matters ( $\mu$ m)
Example 1	0.2	0.02	3.7	27	3
Example 2	0.2	0.02	3.8	26	4
Example 3	0.2	0.02	3.8	28	4
Example 4	0.2	0.02			
Example 5	0.2	0.01	3.6	27	2
Example 6	0.2	0.02	3.7	25	4
Example 7	0.3	0.05			
Example 8	0.3	0.04	3.6	26	3
Example 9	0.2	0.03	3.6	29	4
Example 10			3.8	27	3
Example 11			3.8	26	4
Example 12			3.7	27	3
Comparative Example 1	0.3	0.07			
Comparative Example 2			3.8	26	5
Comparative Example 3	impossible to form film		3.0	23	2
Comparative Example 4	0.2	0.03	3.9	28	3
Comparative Example 5	impossible to form film		3.2	22	4
Comparative Example 6	0.9	0.09	3.7	29	4
Comparative Example 7	impossible to form film		3.6	27	3
Comparative Example 8	1	0.04	3.9	28	50

[Production Example 2] (Synthesis of catalyst)

[0182] In a 2 liter three-necked flask equipped with a function capable of mixing a solution with stirring, 808 g of ethylene glycol and 50 g of acetic acid were charged and mixed with each other by stirring, and then 142 g of titanium tetrabutoxide was slowly added to the mixture, to provide a transparent ethylene glycol solution of a titanium compound. The resulting solution is referred to as a "TB solution". The titanium concentration of the TB solution was measured using fluorescent X-rays. As a result, the Ti concentration was 2.0%.

[0183] Further, in a 2 liter three-necked flask equipped with a function capable of mixing a solution with stirring, 896 g of ethylene glycol was charged and 224 g of triethyl phosphonoacetate was added thereto while stirring to provide a transparent solution. This solution is referred to as a "TP1 solution".

[0184] Subsequently, the TP1 solution was heated, the temperature of the solution was controlled to 160°C, and 400 g of the previously prepared TB solution was gradually added to the TP1 solution. After adding the total amount of the TB solution, stirring was continued at a temperature of 160°C for one hour, thereby completing the reaction of the titanium compound component with the phosphorus compound component. At this time, a ratio of the amount of the TP1 solution to that of the TB solution was controlled to 6.0 in terms of a ratio of a molar concentration of phosphorus atoms to titanium atoms. The reaction product is a solution which is soluble in ethylene glycol and has a pale yellowish tint. The resulting solution is referred to as a "TT-6 catalyst".

[Production Example 3]

[0185] A catalyst was produced by using the same apparatus and procedure as those in Production Example 2, except that the prepared amount and added amount of the TP1 solution described in Production Example 2 were changed as described hereinafter. In basically the same reactor as mentioned above, 1045 g of ethylene glycol was charged and 75 g of ethylene glycol was added thereto while stirring to provide a transparent solution. This solution is referred to as a "TP2 solution". Subsequently, the TP2 solution was heated to control the temperature of the solution to 120°C and 400 g of the previously prepared TB solution was gradually added thereto while stirring the mixture. After adding the total amount of the TB solution, stirring was continued at a temperature of 120°C for 3 hours, thereby completing the reaction of the titanium compound component with the phosphorus compound component. At this time, a ratio of the amount of the TP2 solution to that of the TB solution was controlled to 2.0 in terms of a ratio of a molar concentration of phosphorus atoms to titanium atoms. As a result, a transparent solution was obtained. The resulting solution is referred to as a "TT-2 solution".

[Example 13]

[0186] In a reactor containing 225 parts of an oligomer of an ethylene glycol terephthalate ester, a slurry prepared by mixing 179 parts of high purity terephthalic acid with 95 parts of ethylene glycol was fed at a uniform feed rate while stirring under the conditions in a nitrogen atmosphere at 255°C under the ambient atmospheric pressure, and then the esterification reaction was continued for 4 hours while distilling off water and ethylene glycol produced during the reaction out of the system, thereby completing the reaction. At this time, the degree of esterification was 98% or more and the degree of polymerization of the resulting oligomer was about 5 to 7.

[0187] 225 parts of the oligomer obtained by the esterification reaction was transferred to a polycondensation reactor and the oligomer was mixed with 0.182 parts of the titanium-phosphorus reaction product TT-6 catalyst solution described in Production Example 2 as a polycondensation catalyst. Subsequently, the reaction temperature in the system was increased from 255°C to 290°C and the reaction pressure was reduced stepwise from atmospheric pressure to 60 Pa, and then the polycondensation reaction was carried out while removing water and ethylene glycol produced during the reaction out of the reaction system.

[0188] The proceeding degree of the polycondensation reaction was detected while monitoring the load on a stirring blade in the system and the reaction was completed upon reaching a desired polymerization degree. At this time, the polycondensation reaction time was 160 minutes. Then, the reaction product in the system was continuously extruded into a strand form through a extruding orifice of a melt sipping apparatus, and then the strand-formed stream was cooled and cut to provide granular pellets each having a length of about 3 mm. The resulting pellets were dried at 180°C for 3 hours and then fed in a single-screw kneading extruder (inner diameter: 65 mm, path length: 1000 mm, residence time: 10 minutes), melt-kneaded while gradually increasing a temperature in the extruder from 280°C to 300°C, and then the molten polyester was extruded through a die to produce an undrawn film. The resulting undrawn film was biaxially drawn at 90°C in a longitudinal draw ratio of 3.5 times and a transverse draw ratio of 4.0 times, and then heat set at 200°C to produce a film having a thickness of 15 µm.

[Example 14]

[0189] A polycondensation reaction was carried out and a film was produced by the same procedures as in Example 13, except that the polycondensation catalyst was replaced by the titanium-phosphorus reaction compound TT-2 solution prepared in Production Example 3. At this case, the polycondensation reaction time was 135 minutes.

[0190] The properties of the resulting polyester granular pellets and the polyester film are shown in Table 2.

[Example 15]

[0191] A polycondensation reaction was carried out and a polyester film was produced by the same procedures as in Example 13, except that tetrazole blue (abbreviated to an agent B) as a color-regulating agent was added in an amount of 0.3 ppm based on the amount of the target polymer, in addition to the titanium-phosphorus reaction compound TT-6 solution prepared in Production Example 2. In this case, the polycondensation reaction time was 160 minutes.

[0192] The properties of the resulting polyester granular pellets and the polyester film are shown in Table 2.

[Example 16]

[0193] A polycondensation reaction was carried out and a film was produced by the same procedures as in Example 13, except that 0.129 parts of the TB solution and 0.372 parts of the TP1 solution each prepared in Reference Example 2 were separately mixed as the polycondensation catalyst into the reaction system without reacting the TB solution with the TP1 solution. In this case, the polycondensation reaction time was 190 minutes. The properties of the resulting polyester granular pellets and the polyester film are shown in Table 2.

[Comparative Example 9]

[0194] A polycondensation reaction was carried out and a film was produced by the same procedures as in Example 13, except that the amount of TT-2 was changed to 0.546 parts. In this case, the polycondensation reaction time was 135 minutes.

[0195] The properties of the resulting polyester granular pellets and the polyester film are shown in Table 2.

[Comparative Example 10]

[0196] A polycondensation reaction was carried out and a film was produced by the same procedures as in Example 13, except that the polycondensation catalyst was replaced by an ethylene glycol solution having a concentration of 1.3% of antimony trioxide and the amount of the catalyst was changed to 4.83 parts and, moreover, 0.121 parts of a 25% ethylene glycol solution of trimethyl phosphate as a stabilizer was added. In this case, the polycondensation reaction time was 130 minutes.

[0197] The properties of the resulting polyester granular pellets and the polyester film are shown in Table 2.

[Comparative Example 11]

[0198] A polycondensation reaction was carried out and a film was produced by the same procedures as in Example 13, except that the polycondensation catalyst was replaced by the TB solution prepared in Production Example 2 and the amount of the catalyst was changed to 0.129 parts. In this case, the polycondensation reaction time was 105 minutes.

[0199] The properties of the resulting polyester granular pellets and the polyester film are shown in Table 2.

Table 2

	Species of catalyst	$M_p/M_n$	$M_n + M_p$ (mmol %)	Sb compound ( $Sb_2O_3$ ) (mmol %)	Polyester polymer			Properties of film				
					IV	Color tone		Haze before stretching (%)	IV	Color		Thermal stability
						Value L	Value b			Value L	Value b	
Example 13	TT-6	5.6	33	-	0.620	79.0	2.7	0.1	0.580	80.0	3.7	0.03
Example 14	TT-2	1.8	14	-	0.620	81.0	2.5	0.2	0.580	80.0	3.4	0.04
Example 15	TT-6	5.6	33	-	0.520	78.0	1.4	0.2	0.580	78.0	2.8	0.04
Example 16	TB solution + TP1 solution	5.2	31	-	0.620	80.0	4.0	0.6	0.540	82.0	5.5	0.04
Comparative Example 9	TT-2	1.93	44	-	0.620	81.0	4.1	0.5	0.550	82.0	5.5	0.07
Comparative Example 10	$Sb_2O_3$	-	-	38	0.620	72.0	5.0	1.0	0.570	70.0	6.0	0.04
Comparative Example 11	TB solution	-	15	-	0.630	82.0	7.5	0.3	0.520	83.0	11.0	0.14



[Production Example 4]

Production of recovered dimethyl terephthalate

- 5 **[0200]** 200 Parts by mass of ethylene glycol was charged in a 500 ml separable flask and 1.5 parts by mass of sodium carbonate and 50 parts by mass of a polyethylene terephthalate scrap made of ground bottles were further charged into the flask, and then the temperature was increased to 185°C while stirring. This conditions were kept for 4 hours. As a result, the polyethylene terephthalate scrap was dissolved and the depolymerization reaction was completed. The resulting depolymerization reaction product was concentrated by a vacuum distillation and, 150 parts by mass of
- 10 ethylene glycol was recovered as a distillate fraction.
- [0201]** Into the concentrated solution, 0.5 Parts by mass of sodium carbonate as a transesterification catalyst and 100 parts by mass of methanol were mixed, and then the reaction mixture was stirred at a liquid temperature of 75°C under the ambient atmospheric pressure for one hour, to effect an esterification reaction.
- [0202]** The resulting reaction mixture was cooled to 40°C and then filtered through a glass filter. Crude dimethyl
- 15 terephthalate recovered on the filter was mixed with 100 parts by mass of MeOH and the mixture was heated to 40°C, stirred, washed and then filtered again through the glass filter. These washing and filtration procedures were repeated twice.
- [0203]** The crude dimethyl terephthalate collected on the filter was charged in a distillation apparatus and subjected to vacuum distillation under the conditions of a pressure of 6.65 kPa and a reflux ratio of 0.5, thereby to recover dimethyl
- 20 terephthalate as a distillate fraction. The amount of the recovered fraction was 47 parts by mass. The amount of the residue in the distillation apparatus was measured and the amount of dimethyl terephthalate was measured. As a result, the dimethyl terephthalate was in an amount of 2 parts by mass. The degree of reaction of dimethyl terephthalate was 93% by mass based on the mass of the polyester charged.
- [0204]** In the recovered dimethyl terephthalate purified by the distillation, 0.5 ppm by mass of dimethyl 2-hydroxy-
- 25 terephthalate was detected.
- [0205]** The purified recovered dimethyl terephthalate exhibited a degree of purity of 99.9% by weight or more.

[Example 17]

- 30 **[0206]** A mixture of 100 parts by mass of dimethyl terephthalate prepared in Production Example 4 and 70 parts by mass of ethylene glycol was mixed with 0.0088 parts by mass of tetra-n-butyl titanate in a stainless steel vessel capable of carrying out a reaction under pressure and the resulting mixture was subjected to a transesterification reaction by heating it from 140°C to 240°C under a pressure of 0.07 MPa. Then, 0.035 parts by mass of triethyl phosphonoacetate was added to the reaction mixture, thereby completing the transesterification reaction.
- 35 **[0207]** The reaction product was transferred to a polymerization vessel and then polycondensation reaction was carried out by heating it to 285°C under high vacuum of 26.67 Pa or less to produce a polyester which had an intrinsic viscosity of 0.63 and contained diethylene glycol in a content of 1.0% by mass.
- [0208]** The resulting ester was formed into chips using a melt extruder and then dried at 180°C. Using the resulting dry chips, an undrawn filament yarn having a yarn count of 333 dtex/36 filaments was produced by a melt spinning
- 40 procedure and then the undrawn filament yarn was drawn at a draw ratio of 4.0 to provide a drawn multi-filament yarn having a yarn count of 83.25 dtex/36 filaments. Separately, the dry chips were melt-extruded using a film forming apparatus to provide an undrawn film, which was biaxially drawn at 90°C at a longitudinal draw ratio of 3.5 and a transverse draw ratio of 4.0, and then heat set at 200°C to produce a film having a thickness of 15 µm. The measurement results are shown in Table 3.

[Example 18]

- [0209]** A polyester resin was produced and polyester fibers were produced from the polyester resin by the same procedures as in Example 17, except that the 0.016 parts by mass of titanium trimellitate synthesized by the procedures
- 50 of Production Example 1 was used as the titanium compound. The measurement results are shown in Table 3.

[Examples 19 to 22 and Comparative Examples 12 to 15]

- [0210]** In each of Examples 19 to 22 and Comparative Examples 12 to 15, a polyester resin composition and fibers
- 55 were produced by the same procedures as in Example 17, except that the compounds shown in Table 3 were used as the titanium compound and the phosphorus compound and the amounts were changed as shown in Table 3. The measurement results are shown in Table 3. In each of Comparative Examples 13 and 15, since the polycondensation reaction rate is very low, the polycondensation reaction procedure was ended 200 minutes after the start of the reaction.

[Comparative Example 16]

5 [0211] A mixture of 100 parts by mass of recovered dimethyl terephthalate prepared in Production Example 4 and 70 parts by mass of ethylene glycol, was mixed with 0.009 parts by mass of tetra-n-butyl titanate. The resultant mixture was charged in a stainless steel vessel capable of carrying out a reaction under pressure and the resulting mixture was subjected to a transesterification reaction, while heating it from 140°C to 240°C under a pressure of 0.07 MPa. Then, 0.04 parts by mass of triethyl phosphonoacetate was added to the reaction mixture, thereby completing the transesterification reaction.

10 [0212] After 0.053 parts by mass of diantimony trioxide was added to the reaction mixture, the mixture was transferred to a polymerization vessel and then polycondensation reaction was carried out by heating it to 285°C under high vacuum of 26.67 Pa or less to prepare a polyester which had an intrinsic viscosity of 0.63 and contained diethylene glycol in a content of 0.9% by mass. In the same manner as in Example 17, the resulting polyester was formed into fibers and a film. The measurement results are shown in Table 3.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Table 3

	Polyester polymer										Color tone	
	Titanium compound		Phosphorus compound		$M_p/M_n$	$M_n + M_p$ (mmol %)	Sb compound ( $Sb_2O_3$ ) (mmol %)	DEG (% by mass)	IV		Value L	Value b
	Kind	Content (mmol %)	Kind	Content (mmol %)								
Example 17	TBT	5	TEPA	30	6	35	-	1.0	0.620		79.0	3.2
Example 18	TNT	5	TEPA	30	6	35	-	1.0	0.630		80.2	2.8
Example 19	TNT	5	PEE	30	6	35	-	1.0	0.630		78.2	3.1
Example 21	TNT	3	TEPA	15	5	18	-	1.0	0.630		80.3	2.2
Example 22	TNT	7	TEPA	50	7	57	-	1.0	0.630		79.7	3.2
Comparative Example 12	TNT	25		50	3	75	-	1.1	0.630		75.2	14.3
Comparative Example 13	TNT	1.5	TEPA	10	6.7	11.5	-	1.0	0.450		83.1	-1.0
Comparative Example 14		5	TEPA	5	1	12	-	1.0	0.630		77.2	13.1
Comparative Example 15	TNT	5	TEPA	100	20	105	-	1.1	0.510		82.1	-0.4
Comparative Example 16	TBT	5	TEPA	30	6	35	31	0.9	0.630		70.3	2.4

Table 3 (continued)

	Properties of film			Properties of yarn		
	Haze before stretching (%)	After biaxial stretching	Thermal stability	Tensile strength (cN/dtex)	Ultimate elongation (%)	Height of spinneret foreign matters ( $\mu\text{m}$ )
Example 17	0.2	0.580	0.04	3.7	27	3
Example 18	0.1	0.590	0.04	3.7	25	3
Example 19	0.1	0.590	0.04	3.8	26	2
Example 21	0.1	0.590	0.04	3.6	26	3
Example 22	0.2	0.570	0.06	3.8	25	3
Comparative Example 12	0.8	0.550	0.08	3.7	27	5
Comparative Example 13	impossible to perform film-forming operation			3.1	23	3
Comparative Example 14	0.1	0.570	0.06	3.8	26	2
Comparative Example 15	impossible to perform film-forming operation			3.1	23	3
Comparative Example 16	1	0.590	0.04	3.9	29	50

[Example 23]

**[0213]** DMT was prepared by depolymerizing PET with ethylene glycol and transesterifying the resultant EMT with MeOH and further hydrolyzed to provide TA (in which the sum of 4-CBA, p-TA, BA and HDT is 1 ppm or less and MMT content is 150 ppm). Previously, in a polycondensation reactor containing 225 parts of an oligomer of an ethylene glycol ester of terephthalic acid, a slurry prepared by mixing 179 parts of the recovered TA with 95 parts of ethylene glycol was fed at a uniform feed rate while stirring the mixture in a nitrogen gas atmosphere at 255°C under the ambient atmospheric pressure, and then the mixture was subjected to an esterification reaction at 275°C under atmospheric pressure for 4 hours, while distilling off water and ethylene glycol produced during the reaction out of the system until the degree of esterification reaches 98% or more, to produce an oligomer having a degree of polymerization of about 5 to 7.

**[0214]** A portion of the oligomer prepared by the above-mentioned esterification reaction was transferred in an amount of 225 parts by mass to a polycondensation reactor and mixed with 0.45 parts of the "TT-6 catalyst solution" prepared in Production Example 2, as a polycondensation catalyst. Subsequently, the reaction temperature in the reaction system was increased from 255°C to 290°C and the reaction pressure was reduced stepwise from the atmospheric pressure, to 60 Pa and then the mixture was subjected to a polycondensation reaction, during the reaction water and ethylene glycol produced from the reaction were removed out of the system.

**[0215]** The degree of the polycondensation reaction and the load on a stirring blade in the system were detected by monitoring them and the reaction was completed upon reaching a desired degree of polymerization degree. In this case, the polycondensation reaction time was 160 minutes. Then, the reaction product in the system was continuously extruded into a strand form stream through an extruding orifice of a solution extruding apparatus, and then the strand-formed stream was cooled and cut to provide granular pellets each having a length of about 3 mm.

**[0216]** The resulting pellets were dried at 180°C and then formed into a sheet by subjecting it to a melt film-forming procedure, and then resulting sheet was biaxially drawn at 90°C in a longitudinal draw ratio of 3.5 and a transverse draw ratio of 4.0, and then heat set at 200°C to produce a film having a thickness of 15 µm.

**[0217]** The properties of the resulting polyester granular pellets and the polyester film are shown in Table 4.

[Example 24]

**[0218]** A polyester resin was produced and a polyester film was produced, the same procedures as in Example 23, by except that the "TT-2 catalyst solution" prepared in Production Example 3 was used as the polycondensation catalyst in place of the "TT-6 catalyst solution". In this case, the polycondensation reaction time was 135 minutes. The properties of the resulting polyester granular pellets and the polyester film are shown in Table 4.

[Example 25]

**[0219]** A polyester resin and a polyester film were produced by the same procedures as in Example 23, except that the amount of the "TT-2 catalyst solution" was changed to 1.50 parts. In this case, the polycondensation reaction time was 135 minutes. The properties of the resulting polyester granular pellets and the polyester film are shown in Table 4.

[Example 26]

**[0220]** A polyester resin and a polyester film were produced in the same procedures as in Example 23, except that 0.13 parts of the "TB solution" and 0.39 parts of the "TP1 solution" prepared in Production Example 2 were separately mixed as the polycondensation catalyst into the reaction system without reacting the "TB solution" with the "TP1 solution". In this case, the polycondensation reaction time was 190 minutes. The properties of the resulting polyester granular pellets and the polyester film are shown in Table 4.

Table 4

	Species of catalyst	$M_p/M_n$	$M_n + M_p$ (mmol %)	Sb compound ( $Sb_2O_3$ ) (mmol %)	Polyester polymer			Properties of film				
					IV	Color tone		Haze before stretching (%)	After stretching			Thermal stability
						Value L	Value b		IV	Value L	Value b	
Example 23	TT-6	5.6	33	-	0.620	79.0	3.2	0.1	0.580	80.0	3.7	0.04
Example 24	TT-2	1.8	14	-	0.620	81.0	3.9	0.2	0.580	80.0	4.4	0.03
Example 25	TT-6	1.9	44	-	0.520	81.0	7.1	0.5	0.550	83.0	9.5	0.07
Example 26	TP solution + TP1 solution	5.2	31	-	0.620	81.0	5.0	0.6	0.540	82.0	5.9	0.04

[Example 27]

[0221] A mixture of 100 parts by mass of dimethyl terephthalate and 70 parts by mass of ethylene glycol, and 0.009 parts by mass of tetra-n-butyl titanate were charged in a SUS vessel usable for a reaction under pressure and the resulting mixture was subjected to a transesterification reaction while heating it from 140°C to 240°C under a pressure of 0.07 MPa. Then, 0.031 parts by mass of mono-n-butyl phosphate was added to the reaction mixture, to thereby complete the transesterification reaction.

[0222] The reaction product was transferred to a polymerization vessel and then subjected to a polycondensation reaction heating it to 290°C under high vacuum of 30 Pa or less to produce a polyester resin which had an intrinsic viscosity of 0.63 and contained diethylene glycol in a content of 1.3% by mass.

[0223] The resulting polyester resin was formed into chips by a melt granulator and then dried. The resulting dry chips were subjected to a melt spinning procedure to provide an undrawn filament yarn having a yarn count of 333 dtex/36 filament. Then, the undrawn filament yarn was drawn at a draw ratio of 4.0 to obtain a drawn multi-filament yarn having a yarn count of 83.25 dtex/36 filaments.

[0224] The measurement results are shown in Table 5.

[Example 28]

[0225] A polyester resin and polyester fibers were produced by the same procedures as in Example 27, except that the titanium compound was replaced by 0.016 parts by mass of titanium trimellitate synthesized in Production Example 5. The measurement results are shown in Table 5.

[Examples 29 to 33 and Comparative Examples 17 to 22]

[0226] In each of Examples 29 to 33 and Comparative Examples 17 to 22, a polyester resin and polyester fibers were produced by the same procedures as in Example 27, except that each of the compounds shown in Table 5 were used as a titanium compound or a phosphorous compound in each amount shown in Table 7. The measurement results are shown in Table 5.

[Example 34]

[0227] A polyester resin and polyester fibers were produced by the same procedures as in Example 27, except that the titanium compound and the phosphorus compound were replaced by the compounds shown in Table 7 which were used in the amounts shown in Table 5 and, after the completion of the transesterification reaction, 1.5 parts by mass of an ethylene glycol slurry of 20% by mass of titanium oxide was added. The measurement results are shown in Table 5.

[Example 35]

[0228] A polyester resin and polyester fibers were produced by the same procedures as in Example 27, except that, after the completion of the transesterification reaction, 0.02 parts by mass of pentaerythritol-tetrakis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate] (manufactured by Ciba Speciality Chemicals Inc. under the trademark of Irganox 1010) was added to the resulting reaction product. The measurement results are shown in Table 5.

[Comparative Example 23]

[0229] A mixture of 100 parts by mass of dimethyl terephthalate and 70 parts by mass of ethylene glycol, and 0.009 parts by mass of tetra-n-butyl titanate were charged in a SUS vessel usable for a reaction under pressure and the resulting mixture was subjected to a transesterification reaction while heating it from 140°C to 240°C under a pressure of 0.07 MPa. Then, 0.031 parts by mass of mono-n-butyl phosphate was added to the reaction mixture, to thereby complete the transesterification reaction.

[0230] After 0.053 parts by mass of diantimony trioxide was added to the reaction mixture, the mixture was transferred to a polymerization vessel and then subjected to a polycondensation reaction by heating to 290°C under high vacuum of 30 Pa or less to provide a polyester which had an intrinsic viscosity of 0.63 and contained diethylene glycol in a content of 1.3% by mass. The resulting polyester resin was subjected to the same melt spinning and drawing procedures as in Example 27 to produce polyester filament yarn. The measurement results are shown in Table 5.

Table 5

	Titanium compound		Phosphorus compound		Sb compound (Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) (mmol %)	M <sub>p</sub> /M <sub>H</sub>	M <sub>H</sub> + M <sub>p</sub> (mmol %)	Titanium oxide (% by mass)	Antioxidant (ppm)
	Kind	Content (mmol %)	Kind	Content (mmol %)					
Example 27	TBT	5	NBP	30	-	6	35	-	-
Example 28	TNT	5	NBP	30	-	6	35	-	-
Example 29	TNT	7	NBP	30	-	4.3	37	-	-
Example 30	TNT	5	NBP	20	-	4	25	-	-
Example 31	TNT	7	NBP	40	-	5.7	47	-	-
Example 32	TNT	5	PPA	30	-	6	35	-	-
Example 33	TNT	5	THEP	30	-	4	25	0.3	200
Example 34	TNT	5	NBP	20	-	6	35	-	-
Example 35	TNT	5	NBP	30	-	2.5	70	-	-
Comparative Example 17	TNT	20	NBP	50	-	6.7	11.5	-	-
Comparative Example 18	TNT	1.5	NBP	10	-	1	10	-	-
Comparative Example 19	TNT	5	NBP	5	-	18	95	-	-
Comparative Example 20	TNT	5	NBP	90	-	14.3	107	-	-
Comparative Example 21	TNT	7	NBP	100	-	3.5	8	-	-
Comparative Example 22	TNT	2	NBP	6	-	6	35	-	-
Comparative Example 23	TBT	5	NBP	30	31	6	35	-	-



Table 5 (continued)

	IV	DEG (% by mass)	Color tone		Tensile strength (cN/dtex)	Properties of yarn		Height of spinneret foreign matters ( $\mu\text{m}$ )
			L	b		Intrinsic viscosity	Ultimate elongation (%)	
Example 27	0.63	1.3	80	3	3.8	0.611	28	2
Example 28	0.63	1.3	79.5	2.8	3.8	0.612	27	1
Example 29	0.63	1.4	79	3	3.7	0.61	28	2
Example 30	0.63	1.3	79.5	2.3	3.6	0.613	27	1
Example 31	0.63	1.4	79	3.3	3.7	0.608	26	3
Example 32	0.63	1.3	80	4	3.8	0.611	29	2
Example 33	0.63	1.3	79.5	4.5	3.7	0.612	27	2
Example 34	0.63	1.1	75	7.5	3.7	0.611	28	1
Example 35	0.63	1.3	80.2	2	3.8	0.62	26	3
Comparative Example 17	0.63	1.7	77	13	3.9	0.607	26	4
Comparative Example 18	0.45	0.9	82	1	3	0.44	22	1
Comparative Example 19	0.63	1.3	77	11	3.9	0.608	28	2
Comparative Example 20	0.51	1.3	81	1	3.2	0.498	22	2
Comparative Example 21	0.54	1.4	78	2	3.1	0.529	23	3
Comparative Example 22	0.52	0.9	80	2	3.2	0.505	22	1
Comparative Example 23	0.63	1.3	70	2.5	3.9	0.622	29	51

## INDUSTRIAL APPLICABILITY

[0231] The process for producing a polyester resin of the present invention enables a polyester resin having good transparency, good color tone and high melt stability to be produced with high efficiency. All of the polyester resins, polyester fibers, polyester films and polyester bottle-formed articles of the present invention have good transparency and color tone and can be produced in practice with high efficiency.

## Claims

1. A process for producing a poly(ethylene aromatic carboxylate ester) resin comprising polycondensing a diester of an aromatic dicarboxylic acid with ethylene glycol in the presence of a catalyst system, wherein the catalyst system comprises at least one member selected from the group consisting of:

non-reacted mixtures and reaction products of (1) a titanium compound component comprising at least one member selected from the group consisting of titanium alkoxides and reaction products of titanium alkoxides with aromatic polyvalent carboxylic acids or anhydrides thereof with (2a) a phosphorus compound component comprising at least one member selected from the compounds represented by the general formula (1):

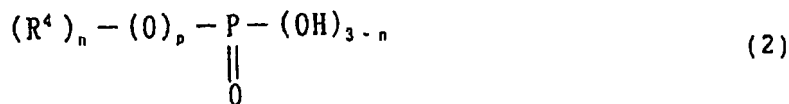


wherein R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> respectively and independently from each other represent an alkyl group having 1 to 4 carbon atoms and X represents a -CH<sub>2</sub>- group or a group represented by the formula (1a):

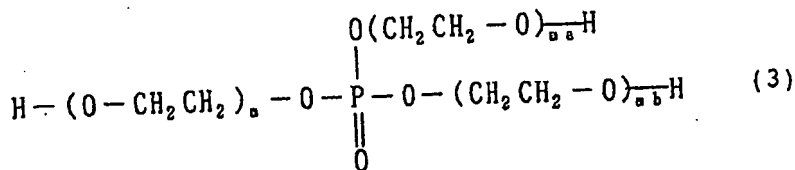


and

non-reacted mixtures of the above-mentioned titanium compound component (1) with (2b) a phosphorus compound component comprising at least one member selected from the phosphorus compounds represented by the general formulae (2) and (3):



and



wherein in the formula (2), R<sup>4</sup> represents an alkyl group having 2 to 18 carbon atoms or an aryl group having 6 to 20 carbon atoms, n represents an integer of 1 or 2 and when n represents 1, p represents an integer of 0 or 1 and when n represents 2, p represents zero, and in the formula (3), m, ma and mb respectively and independently from each other represents an integer of 1 or 2, the catalyst system satisfying the requirements (a), (b) and (c):

$$2 \leq M_{\text{Tl}} \leq 15 \quad (a)$$

$$1 \leq (M_{\text{p}}/M_{\text{Tl}}) \leq 15 \quad (b)$$

$$10 \leq (M_{\text{Tl}}+M_{\text{p}}) \leq 100 \quad (c)$$

in which requirements (a), (b) and (c), M<sub>Tl</sub> represents a ratio of the amount in the units of milli moles of titanium element contained in the catalyst system to the total amount in the units of moles of the repeating ethylene aromatic dicarboxylate ester units in the poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester), M<sub>p</sub> represents a ratio of the amount of phosphorus element in the units of milli moles contained in the catalyst system to the total amount in the units of moles of the repeating ethylene aromatic dicarboxylate ester units in the poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester).

2. The process for producing a poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin as claimed in claim 1, further comprising producing the diester of the aromatic dicarboxylic acid with ethylene glycol by a diesterification reaction of the aromatic dicarboxylic acid with ethylene glycol.
3. The process for producing a poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin as claimed in claim 1, further comprising producing the diester of an aromatic dicarboxylic acid with ethylene glycol by a transesterification reaction of a dialkylester of an aromatic dicarboxylic acid with ethylene glycol.
4. The process for producing a poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin as claimed in claim 3, wherein the transesterification reaction of the dialkylester of the aromatic dicarboxylic acid with ethylene glycol is carried out in the presence of at least the non-reacted or reacted titanium compound component (1); and the resultant reaction mixture from the transesterification reaction and containing the diester of the aromatic dicarboxylic acid with ethylene glycol is subjected to a polycondensation reaction in the presence of a catalyst system comprising, together with at least the non-reacted or reacted titanium compound component (1) contained in the reaction mixture, the non-reacted or reacted phosphorus compound component (2a) or the non-reacted phosphorus compound component (2b).
5. The process for producing a poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin as claimed in any one of claims 1 to 4, wherein the aromatic dicarboxylic acid is selected from terephthalic acid, isophthalic acid, naphthalene dicarboxylic acid, 5-sulphoisophthalate metal salt and 5-sulphoisophthalate onium salt.
6. The process for producing a poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin as claimed in claim 3 or 4, wherein the dialkylester of the aromatic dicarboxylic acid is selected from dimethyl terephthalate, dimethyl isophthalate, dimethyl naphthalate, diethyl terephthalate, diethyl isophthalate and diethyl naphthalate.
7. The process for producing a poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin as claimed in claim 1, wherein the

titanium alkoxides for the titanium compound component (1) are selected from the titanium compounds represented by the general formula (4):



in which formula (4),  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  and  $R^8$  respectively and independently from each other represent an alkyl group having 2 to 10 carbon atoms or a phenyl group, and  $mc$  represents an integer of 1 to 4.

8. The process for producing a poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin as claimed in claim 1, wherein the aromatic polyvalent carboxylic acids for the titanium compound component (1) are selected from the compounds represented by the general formula (5):



in which formula (5),  $na$  represents an integer of 2 to 4.

9. The process for producing a poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin as claimed in claim 3, wherein the transesterification reaction is carried out under a pressure of 0.05 to 0.20 MPa.
10. The process for producing a poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin as claimed in claim 3, wherein the dialkylester of the aromatic dicarboxylic acid to be subjected to the transesterification reaction comprises dimethyl terephthalate in an amount of 80 molar% or more based on the total molar amount of the dialkylester of the aromatic dicarboxylic acid.
11. The process for producing a poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin as claimed in claim 3, wherein the dialkylester of the aromatic dicarboxylic acid to be subjected to the transesterification reaction contains dialkyl terephthalate recovered by depolymerizing polyalkylene terephthalate in an amount of 70 molar% or more based on the total molar amount of the dialkylester of the aromatic dicarboxylic acid.
12. The process for producing a poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin as claimed in claim 11, wherein the recovered dialkyl terephthalate contains 2-hydroxyterephthalic acid in a content controlled to 2 ppm or less.
13. The process for producing a poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin as claimed in claim 4, wherein the catalyst system comprises a non-reacted mixture of the titanium compound component (1) with the phosphorus compound component (2a) or (2b);  
the whole amount of the titanium compound component (1) is added into the reaction system before or at the start of the transesterification; and  
the whole amount of the phosphorus compound component (2a) or (2b) is added into the resultant reaction system from the transesterification reaction before or at the start of the polycondensation reaction.
14. The process for producing a poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin as claimed in claim 4, wherein the catalyst system comprises a reaction product of the titanium compound component (1) with the phosphorus compound component (2a);  
the whole amount of the catalyst system is added into the reaction system before or at the start of the transesterification reaction; and  
after the transesterification reaction is completed, the resultant reaction mixture is subjected to the polycondensation reaction.
15. The process for producing a poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin as claimed in claim 4, wherein before the transesterification reaction, a portion of the titanium compound component (1), or a portion the reaction product

of the titanium compound component (1) with the phosphorus compound component (2a), or a portion the phosphorus compound component (2b) is added into the reaction system, and at least one stage during and after the completion of the transesterification reaction and before and during the polycondensation reaction, the remaining portion of the above-mentioned catalyst component is added into the reaction system.

5

10

16. The process for producing a poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin as claimed in claim 2, wherein the whole amount of the phosphorus compound component (2a) is added into the diesterification reaction system before the start of the diesterification reaction, or a portion of the phosphorus compound component (2a) is added into the diesterification reaction system before the start of the reaction, and the remaining portion of the phosphorus compound component (2a) is added, at least one stage during and after the completion of the diesterification reaction and before the start of and during the polycondensation reaction, into the reaction system.

15

17. A poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin produced by the process as claimed in any one of claims 1 to 16 for producing a poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin.

20

18. The poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin as claimed in claim 17, further comprising an antioxidant hindered phenol compound in a content of 1 % by mass or less.

19. The process for producing a poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin as claimed in claim 1, wherein poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin contains antimony element and germanium element each in a content controlled to 5/1000 molar% or less.

25

20. Polyester fibers comprising a poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin as claimed in any one of claims 17 to 19.

21. The polyester fibers as claimed in claim 20, wherein the poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin comprises, as a principal component, polyethylene terephthalate.

30

22. A polyester film comprising a poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin as claimed in any one of claims 17 to 19.

23. The polyester film as claimed in claim 22, wherein the poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin comprises, as a principal component, polyethylene terephthalate.

35

24. A bottle-formed polyester article comprising a poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin as claimed in any one of claims 17 to 19.

40

25. The bottle-formed polyester article as claimed in claim 24, wherein the poly(ethylene aromatic dicarboxylate ester) resin comprises, as a principal component, polyethylene terephthalate.

45

50

55

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/09582

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C08G63/87, C08J5/00, D01F6/62

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C08G63/00-63/91

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2002	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-319370 A (Teijin Ltd.), 21 November, 2000 (21.11.00), Column 1, lines 2 to 23 (Family: none)	1-25

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
12 November, 2002 (12.11.02)Date of mailing of the international search report  
26 November, 2002 (26.11.02)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

55

〔19〕中华人民共和国专利局

〔11〕公开号 CN 1073274A



# 〔12〕发明专利申请公开说明书

〔21〕 申请号 93103076.5

〔51〕 Int.Cl<sup>3</sup>  
D01F 6/92

〔43〕 公开日 1993 年 11 月 10 日

〔22〕申请日 93.3.18

〔30〕优先权

〔32〕92.3.20 〔33〕DE 〔31〕P4208916.6

〔71〕申请人 阿克佐公司

地址 荷兰阿纳姆

〔72〕发明人 D·西劳

B·伯林格

〔74〕专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
代理部

代理人 孙 爱

D01F 1/10

说明书页数: 11 附图页数:

〔54〕发明名称 聚酯纤维及其制造方法

〔57〕摘要

主要由聚对苯二甲酸乙二醇酯组成的用作纤维聚合物的纤维,该纤维含有占纤维聚合物 0.1—5% (重量)的聚甲基丙烯酸烷基酯,该聚甲基丙烯酸烷基酯的酰亚胺化度达 50—90%,主要呈包合状态。主要由聚对苯二甲酸乙二醇酯组成的熔融纺丝纤维的制造方法,该方法包括使纤维聚合物熔融,并接着进行熔融纺丝。

<26>

(BJ)第1456号

## 权 利 要 求 书

---

1. 一种主要由聚对苯二甲酸乙二醇酯组成的用作纤维聚合物的纤维,其特征在于,它含有占纤维聚合物 0.1—5%(重量)的聚甲基丙烯酸烷基酯,该聚甲基丙烯酸烷基酯的酰亚胺化度达 50—90%,主要呈包合状态。

2. 权利要求 1 的纤维,其特征在于,它含有占纤维聚合物 0.1—5%(重量)的聚甲基丙烯酸甲酯,该聚甲基丙烯酸甲酯的酰亚胺化度达 50—90%。

3. 一种主要由聚对苯二甲酸乙二醇酯组成的熔融纺丝纤维的制造方法,该方法包括使纤维聚合物熔融,并接着进行熔融纺丝,其特征在于,该纤维中混入占纤维聚合物 0.1—5%(重量)的一种聚合物添加物,该添加物仅部分溶于该纤维,且主要由酰亚胺化的聚甲基丙烯酸烷基酯组成,其酰亚胺化度达 50—90%,酰亚胺化方法是通过使聚甲基丙烯酸烷基酯(其酯基含有带 1—6 个碳原子的醇)与一种伯胺(带 1—3 个碳原子)反应,其酸和/或酸酐含量小于 0.25 毫当量/克,且在该纤维熔融纺丝前或许还混入其它添加剂。

4. 权利要求 3 的方法,其特征在于,添加到该纤维聚合物中的酰亚胺化聚甲基丙烯酸烷基酯的量占纤维聚合物 0.3—1.0%(重



量)。

5. 权利要求 3 或 4 的方法,其特征在于,是使纯的甲基丙烯酸类均聚物,尤其是纯的聚甲基丙烯酸甲酯与甲胺进行酰亚胺化,制成酰亚胺化聚甲基丙烯酸烷基酯,再将它混入纤维聚合物。

6. 权利要求 3—5 一项或多项的方法,其特征在于,将分子量为 50000—300000 的酰亚胺化聚甲基丙烯酸烷基酯添加到纤维聚合物中。

7. 权利要求 3—6 一项或多项的方法,其特征在于,该纤维聚合物是聚对苯二甲酸乙二醇酯。

8. 权利要求 3—7 一项或多项的方法,其特征在于,向挤出机上游的聚对苯二甲酸乙二醇酯的粒料流进给酰亚胺化聚甲基丙烯酸烷基酯粒料。

9. 权利要求 3—7 一项或多项的方法,其特征在于,把酰亚胺化聚甲基丙烯酸烷基酯熔体进给到挤出机或进给到挤出机和喷丝板之间的熔体管道中,聚对苯二甲酸乙二醇酯熔体由该喷丝板流出,如果需要,该两种熔体可以混合。

10. 权利要求 3—9 一项或多项的方法,其特征在于,该聚合物作为熔体通过常规喷丝板挤出,其后将由熔体固化的长丝以 500—10000 米/分的速度卷取。

11. 权利要求 3—9 一项或多项的方法,其特征在于,将长丝以 8000 米/分以下的速度卷取。这部分取向的纱线。

# 说明书

## 聚酯纤维及其制造方法

本发明涉及一种含有少量其它添加剂的聚酯纤维及一种它的制造方法。按照本发明的聚酯纤维指的是无限长丝和有限纤维,例如短纤维。

在先有技术中已知聚酯和少量另一种聚合物在 1500—8000 米/分的高速下纺丝形成聚酯纱线。指定的这种混合聚合物见 EP0047464。除一系列丙烯酸类聚合物之外还特别推荐聚甲基丙烯酸甲酯作为聚对苯二甲酸乙二醇酯的聚合物附加剂。但当使用时,据报道至少在纺丝速率 7500 米/分下纱线就会断裂(参看该专利说明书实施例 3)。

本发明的目的是提供另一种主要由聚对苯二甲酸乙二醇酯和其它添加剂制成的纤维。提供一种该纤维的制造方法也是本发明的目的。

本发明的目的是通过一种主要由聚对苯二甲酸乙二醇酯作纤维聚合物组成的纤维来完成的。该纤维的特征在于它含有占纤维聚合物 0.5—5%(重量)的被 50—90%酰亚胺化的聚甲基丙烯酸烷基酯(主要呈包合状态)。这类纤维最终拉伸态的起始模量意想不到地

高于添加丙烯酸类聚合物的情况,包括聚甲基丙烯酸甲酯情况下那种纤维的起始模量。在一切情况下当纱线呈现应用要求的低致断伸长时就达到纱线的最终拉伸态。这种致断伸长对纺织纱线通常是35%左右,对工业纱线的致断伸度最好是小于15%。

按照本发明的纤维,其特征最好在于它含有占纤维聚合物0.1—5%(重量)的被50—90%酰亚胺化的聚甲基丙烯酸甲酯。当酰亚胺化聚甲基丙烯酸烷基酯或聚甲基丙烯酸甲酯部分占0.3—1%(重量)时,纤维具有特别合适的性能。该纤维聚合物最好是聚对苯二甲酸乙二醇酯。

本发明的目的通过供主要由聚对苯二甲酸乙二醇酯组成的熔融纺丝纤维的制造方法也能完成。该法是使纤维聚合物熔融,接着熔融纺丝,其特征在于该纤维中混入0.1—5%(重量)的一种聚合物添加物。(以纤维聚合物为基准),该聚合物仅部分溶于该纤维,且主要由酰亚胺化的聚甲基丙烯酸烷基酯组成。通过使聚甲基丙烯酸烷基酯(其酯基含有带1—6个碳原子的醇)与一种伯胺(带1—3个碳原子)反应使该聚甲基丙烯酸烷基酯的酰亚胺化度达50—90%,而其酸和/或酸酐含量小于0.25毫当量/克,且在该纤维熔融纺丝前或许还混入其它添加剂。

现已意想不到地发现,聚酯和少量严格按照成分限制的另一种聚合物的混合物可在提到的和更高的高纺丝速率下纺丝,没有常规的纱线断裂值问题。即使纺丝速率高达例如8000米/分,按照本发

明的熔融纺丝法也使聚酯纺丝具有很低的常规纱线断裂值。

合适的纤维聚合物都是高熔点成纤聚酯,尤其是主要由对苯二甲酸乙二醇酯单元(至少达到80%)组成的聚酯。这类(共)聚酯剩余的二元羧酸和二元醇组分可以是通用于制造拉伸聚酯态的共组分,诸如间苯二甲酸,*P,P'*-联苯二羧酸,各种可能的萘二甲酸,六氢对苯二甲酸,己二酸,癸二酸和乙二醇,诸如1,3-丙二醇,1,4-丁二醇,1,6-己二醇和1,10-癸二醇等。一种高度优选的聚酯是聚对苯二甲酸乙二醇酯。

优选的聚酯的粘度应尽可能高,至少其溶液粘度大于1.5(1%浓度间甲酚溶液,20℃)。所需的高粘度值可用已知方法达到,诸如在熔融状态下的缩聚,用或不用缩聚促进剂的在熔体状态下的附加后缩聚,或者在固体状态下的后缩聚。

纤维主要由聚对苯二甲酸乙二醇酯组成的聚合物所适用的聚合物附加剂是那些仅部分溶于该纤维且主要由酰亚胺化的聚甲基丙烯酸烷基酯组成的指定聚合物。通过使聚甲基丙烯酸烷基酯(其酯基含有带1—6个碳原子的醇)与一种伯胺(带1—3个碳原子),优选与甲胺反应使该聚甲基丙烯酸烷基酯的酰亚胺化度达50—90%,而其酸和/或酸酐含量小于0.25毫当量/克。该聚合物添加剂的添加量可以是占纤维聚合物0.1—5%(重量),极高分子的聚对苯二甲酸乙二醇酯组成的聚合物附加剂的添加量应较高,因为在若干情况下已能导致常规分子量情况下的纱线断裂。而通常已经足够

的酰亚胺化聚甲基丙烯酸烷基酯的添加量仅仅占纤维聚合物 0.3—1.0% (重量)。

该酰亚胺化聚甲基丙烯酸烷基酯可含有高达 10% (摩尔) 其它单体单元, 例如单取代或多取代的单体, 诸如苯乙烯, 丙烯腈和丁二烯。而优选的是酰亚胺化聚甲基丙烯酸烷基酯。其制法是使纯的甲基丙烯酸类均聚物, 尤其是纯的聚甲基丙烯酸甲酯与甲胺进行酰亚胺化, 使之具有上述酰亚胺化度和酸和/或酸酐含量。所用聚对苯二甲酸乙二醇酯的粘度越高, 酰亚胺化聚甲基丙烯酸烷基酯的酰亚胺化度应当越高。可是, 该附加剂的分子量在很宽的范围内要求并不严格。通常优选的分子量范围是 50000—300000。特别优选的是由 Rohm and Haas 公司在市场供应的 Paraloid<sup>®</sup> EXL4241, Paraloid<sup>®</sup> EXL4240, Paraloid<sup>®</sup> EXL4261 和 Paraloid<sup>®</sup> EXL4260。意想不到的, 这类物质当用作添加剂加到纤维聚合物中时就能增加纯纤维聚合物的致断伸长, 特别因为当这类物质在用作纤维聚合物时, 在熔融纺丝后显示很低的致断伸长, 通常低于 10%。该聚合物添加剂既可以各个物质的形式也可以混合物的形式均匀添加到聚酯中, 例如用挤出机。

酰亚胺化聚甲基丙烯酸烷基酯的制备是已知的 (US4, 246, 374, GB2101139, EP0216505)。在 EP0216505 的 P. 65 表 XVIII 中还描述了由酰亚胺化聚甲基丙烯酸甲酯和聚对苯二甲酸乙二醇酯按 90/10—10/90 的重量比组成的共混聚合物, 由于已知的添加作用

本身导致各主要热塑性聚合物大量物性的一般改性。

但是,按照本发明采用酰亚胺化聚甲基丙烯酸烷基酯作为一种聚酯长丝纱线制造过程中的聚合物添加剂而且产品合格,而该纱线制法又是借助高速率纺丝和甚高速率纺丝,给料速率等于或高于500—10000米/分,这是迄今技术上未知的。该纱线制法能够在该添加剂的含量通常低于1%(重量)的情况下仍良好进行而且此法使聚酯长丝纱线最终拉伸态的起始模量达到意想不到的提高。这一事实不可能从先有技术中推断出来。

聚对苯二甲酸乙二醇酯需用的添加剂适合于在挤出机之前添加,在这场合,纤维聚合物和该添加剂都应以粒料的形式添加。当粒料熔融时挤出机应保证添加剂均匀分布在纤维聚合物中。在熔融管道和/或纺丝包的正前方可以设置其它静态和/或动态混合器。

但是,上述添加也可以这样的方式进行,即借助静态和/或动态混合器使纤维聚合物熔体与添加剂熔体混合。

实际上所有已知的纺丝方法都适合于制造本发明的纤维,但是应当避免在喷丝板正下方处明显推后的冷却区。在喷丝板后装一个短管使冷却用的空气避开喷丝板(该管子的长度为几厘米是最适宜的),这样有利于熔融纺丝过程。本发明的纤维能够以实际技术上可能的任何卷取速度,特别是以500—10000米/分的卷取速度制造。

本发明的一个优点是,采用本发明方法本身,就能以高达8000米/分的卷取速度制造出部分取向的纱线,也就是说,该纱线尚未拉

伸到特定应用所需的致断伸长。这类纱线因之最适合于进一步加工。例如,采用这种常规的方法可以不费力地制造纺织纱线。工业纱线最适合于制造轮胎帘线。

适用于熔融纺丝过程的方法特别是,诸如在 DE2925006 或非预先出版的德国专利申请 P4129521.8, P4201119.1 和 P4207095 中的方法。

根据下列实施例更详细地说明本发明。

为制造纺织纱线,所用的纤维聚合物是一种溶液粘度为 1.63 的聚对苯二甲酸乙二醇酯,所用的添加剂是 Paraloid<sup>®</sup> EXL4241。以各种卷取速度进行熔融纺丝过程。为在卷取速度 3500 米/分下制造长丝纱线,刚纺成的纱线经常规横向空气流冷却,绕过两个导丝轮或一个导丝轮和一个槽纹辊,然后卷取。在下一个工序,该纱线被拉伸。为在卷取速度 6000,7000 和 8000 米/分下制造长丝纱线,可采取诸如在非预先出版的德国专利申请 P4129521.8 中描述的装置。该纱线在 6000 和 7000 米/分下纺丝然后在下一工序拉伸。表 1 中列出主要操作参数,纺成的纱线的性能和拉伸纱线的性能。全部试验无可指责地通过。未拉伸的纱线表明,由于添加的结果,即使甚高速度下纺成的纱线都能够经受住纺织纤维传统的加工。拉伸的纱线的模量明显增加。

为制造工业纱线,所用的纤维聚合物是一种溶液粘度为 2.04 的聚对苯二甲酸乙二醇酯,所用的添加剂是 Paraloid<sup>®</sup> EXL4240

或者 Paraloid<sup>®</sup> EXL4260。纤维聚合物和添加剂的颗粒料以投配量进给到挤出机中。纺丝包的上游的动态混合器保证熔体的充分混合。该熔融纺丝法以 500, 2000 和 4000 米/分的卷取速度进行。

用横向空气流冷却刚纺好的纱线, 然后通过两个导丝轮再收卷。在下一工序中纱线被拉伸。

表 2 列出以 500 米/分纺成的纱线的主要工艺参数, 表 3 是以 2000 米/分纺成的, 表 4 是以 4000 米/分纺成的。全部试验无可指责地通过。拉伸纱线的性能表明, 这种纱线可用于制造轮胎帘线。



表 1

试验号	1 聚对苯 二甲酸 乙二醇 酯 (PET)	2 PET+0.5% PET	3 PET	4 PET+0.68% PET	5 PET	6 PET+0.64% PET	7 PET	8 PET+0.7% PET
纺丝条件								
喷嘴板孔直径								
孔数	250	250	200	200	200	200	250	250
速度	24	24	36	36	36	36	24	24
第一号丝轮								
槽纹棍	3609	3642	-	-	-	-	-	-
卷取	3748	3748	6000	6000	7000	7000	8000	8000
	3506	3506						
未拉伸纱线								
线密度	144.2	145.0	89.2	98.1	76.1	89.8	76.0	76.3
线断伸长	113.2	184.5	47.5	65.3	36.8	52.5	26.8	36.0
强度	27.2	19.2	36.1	30.8	35.4	33.5	32.1	35.0
沸騰收缩	67.4	62.4	3.0	6.5	2.6	4.0	2.7	2.7
热空气收缩 (190℃)	-	-	3.9	6.1	3.3	4.7	3.4	3.5
双折射	0.0545	0.0299	0.1168	0.0900	0.1134	0.1066	0.1028	0.0895
拉伸	1: 1.53	1.86	1.15	1.32	1.07	1.21	-	-
拉伸纱线								
线密度	94.5	78.2	72.8	75.3	71.4	74.7	-	-
线断伸长	36.8	37.8	31.8	30.6	28.1	26.6	-	-
强度	42.4	39.0	39.4	37.5	35.7	39.4	-	-
模量 (1-2%)	585.7	613.8	735.2	735.4	684.6	732.2	-	-
模量 (2%)	-	-	-	-	120.0	139.9	-	-

表 2

试验号	9	10	11	12
添加剂	PET	PET+0.5% EXL 4240	PET+1.0% EXL 4240	PET+3.0% EXL 4240
纺丝条件				
喷嘴孔径直径	350	350	350	350
孔数	12	12	12	12
速度	510	510	510	510
第一导丝轮	510	510	510	510
增捻辊	500	500	500	500
卷取				
木拉伸纺线				
线密度	317.7	323.9	323.9	324.5
线断伸长	386.2	440.5	444.1	463.5
线密度	11.0	9.3	10.6	10.1
沸缩	47.1	34.0	35.1	26.9
双折射	0.0039	0.0020	0.0025	0.0020
拉伸	1:	5.05	5.00	5.10
拉伸纺线				
线密度	66.0	67.5	69.0	66.5
线断伸长	8.5	12.4	14.5	13.0
线密度	68.7	57.8	57.7	54.8
热空气收缩				
190°C	8.4	8.7	8.3	8.7
E-模量 (1 2%)	1165.5	823.0	905.8	835.4

表 3

试验号	13	14	15	16	17
添加剂	PET	PET+0.5% EXL 4240	PET+1.0% EXL 4240	PET+1.0% EXL 4260	PET+3.0% EXL 4240
纺丝条件					
喷丝板孔直径	350	350	350	350	350
孔数	12	12	12	12	12
速度—每分钟	2050	2048	2053	2042	2042
第一导丝轮	2205	2192	2209	2199	2209
捻线机	2010	2006	2008	2006	2008
卷取					
上拉伸纱线					
线密度	163.4	173.5	172.0	176.0	167.4
线密度	190.4	237.6	214.7	244.3	244.0
线断伸长	19.0	16.5	17.8	14.9	15.1
强度	66.4	62.7	64.5	58.6	58.4
沸胀收缩	0.0223	0.0152	0.0174	0.0123	0.0127
双折射					
拉伸	1:	2.75	3.2	2.6	3.2
拉伸纱线					
线密度	60.0	60.5	57.0	58.0	56.0
线断伸长	7.4	10.9	7.7	11.8	11.8
强度	67.4	60.7	74.4	58.3	58.6
热空气收缩					
190℃	6.6	6.1	5.7	6.4	6.2
E—模量 (1-2%)	1356.2	1180.6	1253.1	957.9	1116.1

表 4

试验号	18	19	20	21	22
添加剂	PET	PET+0.5% EXL 4240	PET+1.0% EXL 4240	PET+3.0% EXL 4240	PET+5.0% EXL 4240
纺丝条件					
喷丝板孔直径	350	350	350	350	350
孔数	12	12	12	12	12
速度	4072	4088	4105	4105	4070
第一号丝轮	4360	4401	4401	4401	4401
捻绞机	3989	4000	4000	4000	4000
卷取					
未拉伸纱线					
线密度	110.4	115.8	111.0	111.03	112.6
线断伸长	94.7	103.9	107.0	148.5	204.0
强度	30.1	27.3	25.2	20.6	16.8
非弹性收缩	4.4	7.3	8.2	26.0	37.0
以折射	0.0797	0.0654	0.0602	0.0335	0.0180
拉伸					
1:	1.75	1.85	1.80	2.20	2.80
拉伸纱线					
线密度	65.0	59.0	64.0	53.0	43.0
线断伸长	10.2	8.4	11.8	11.1	10.7
强度	60.2	64.2	50.7	55.1	57.5
热空气收缩					
150℃	5.1	5.1	5.0	5.2	5.5
E-模量 (1-2%)	1098.9	1210.7	868.1	1109.9	1082.3

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.<sup>7</sup>

5b

D01F 1/02

D01F 6/62

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00131668.0

[43] 公开日 2001 年 7 月 11 日

[11] 公开号 CN 1302923A

[22] 申请日 2000.10.23 [21] 申请号 00131668.0

[30] 优先权

[32] 1999.10.22 [33] DE [31] 19951067.9

[71] 申请人 因万塔费希尔股份公司

地址 瑞士苏黎士

[72] 发明人 克劳斯·伯格曼 沃纳·斯蒂鲍尔  
格哈德·施米特 雷蒙特·施瓦茨  
克劳斯·本德

[74] 专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所

代理人 封新琴

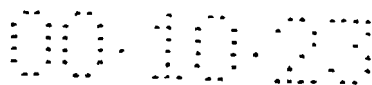
权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图页数 4 页

[54] 发明名称 起球倾向降低的聚酯纤维及其制造方法

[57] 摘要

本发明涉及一种抗起球或低起球的聚酯纤维, 而该聚酯纤维含有聚酯, 而该聚酯为形成长纤维的聚合物, 且该聚酯由至少摩尔百分比为 90% 的聚对苯二甲酸乙二醇酯、足以降解聚酯至相对粘度为 1.37—1.58 (以 1% 的重量溶解于间甲酚中测得) 的脂肪族或脂环族的二元醇、细分散于聚酯材料中的重量比为 0.003 至 1.0% (相对于形成长纤维的聚合物) 的二氧化硅或氧化硅颗粒、以及重量百分比为 0.003 至 2.0% (相对于形成长纤维的聚合物) 的硅氧烷油所组成。其中, 若硅氧烷油中存在反应性基, 则至少部分的所述反应性基通过化学键连接到聚酯大分子上。

ISSN 1008-4274



## 权 利 要 求 书

1. 一种具有降低起球倾向的聚酯纤维, 包括:

5 (1) 聚酯, 作为形成长纤维的聚合物, 该聚酯由至少摩尔百分比为 90 % 的聚对苯二甲酸乙二醇酯单元组成;

(2) 二元醇, 该二元醇选自由乙二醇、二甘醇、三甘醇所组成的组, 且该二元醇的添加量足以降解聚酯至相对粘度范围为 1.37-1.58(以 1 % 在间甲酚中测量);

10 (3) 二氧化硅粒子或氧化硅粒子, 二氧化硅粒子或氧化硅粒子相对于形成长纤维的聚合物的重量百分比为 0.003 至 1.0 %, 二氧化硅粒子或氧化硅粒子细分散于聚酯材料中;

(4) 硅氧烷油, 该硅氧烷油相对于形成长纤维的聚合物的重量百分比为 0.003 至 2.0 %, 其中在该硅氧烷油中存在多个反应基的情况下, 所述反应基至少部分通过化学键连接至多个聚酯大分子上; 以及

15 (5) 可选择性地添加的多个添加剂, 该添加剂为一般已知加工所用或作为特殊用途之用;

其中所述聚酯纤维具有相对粘度范围为 1.37-1.58(以 1 % 在间甲酚中测量)。

2. 如权利要求 1 所述的聚酯纤维, 其中二氧化硅为细分散的多孔二氧化硅粉末。

20 3. 如权利要求 1 所述的聚酯纤维, 其中二氧化硅具有初始颗粒尺寸小于 30 $\mu\text{m}$ , 优选为小于 100 $\mu\text{m}$ 。

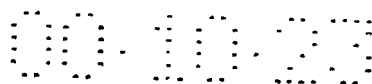
4. 如权利要求 1、2 或 3 所述的聚酯纤维, 其中二氧化硅是以母料的形式来使用, 而该母料是以聚酯为基础, 且含有的二氧化硅的重量百分比为 1 至 20 %, 优选为 5 至 15 %。

25 5. 如权利要求 1 所述的聚酯纤维, 其中该硅氧烷油是聚二烷基硅氧烷、聚二芳基硅氧烷或聚烷基芳基硅氧烷, 优选为聚二甲基硅氧烷。

6. 如权利要求 5 所述的聚酯纤维, 其中使用具有多个反应性羟基的硅氧烷油, 优选为每分子有二个末端反应性羟基。

30 7. 如权利要求 5 或 6 所述的聚酯纤维, 其中硅氧烷油为具有两个末端羟基的聚二甲基硅氧烷。

8. 如权利要求 1 - 7 中任一项所述的聚酯纤维, 其中所述聚酯纤维具有



金属线磨损冲程周期值 WASC 小于 700。

9. 如权利要求 1 - 8 中任一项所述的聚酯纤维, 其中所述聚酯纤维具有金属线磨损冲程周期值 WASC 小于 600。

10. 如权利要求 1 - 9 中任一项所述的聚酯纤维, 其中将聚对苯二甲所  
5 乙二醇酯作为形成长纤维的聚合物。

11. 如权利要求 1 - 10 中任一项所述的聚酯纤维, 其中所使用的二氧化硅粒子或氧化硅粒子相对于形成长纤维的聚合物的重量百分比为 0.05 至 0.3 %, 而所使用的硅氧烷油的重量百分比为 0.05 至 0.5 %。

12. 如权利要求 1 - 11 中任一项所述的聚酯纤维, 其中所述聚酯纤维具  
10 有的相对粘度为 1.37-1.58, 该相对粘度是将这些聚酯纤维以 1 % 的重量溶解于间甲酚中所测得。

13. 如权利要求 12 所述的聚酯纤维, 其中所述聚酯纤维具有的相对粘度为 1.42-1.48, 该相对粘度系将该些聚酯纤维以 1 % 的重量溶在间甲酚中所测得。

14. 一种聚酯纤维的制造方法, 该聚酯纤维如前述任一权利要求所述,  
15 其中将所述添加剂(2)、(3)与(4)的组合物在熔化之前加入多个聚酯细粒中, 或在纺丝之前加入到聚酯熔融物中, 而后混合或分散, 随后将该熔融混合物加以纺丝, 以形成该聚酯纤维。

15. 如权利要求 14 所述的聚酯纤维的制造方法, 其中为了进行聚酯熔融  
20 物的连续改性, 该部分聚酯熔融物从该聚酯熔融物的主流中取得, 而该部分聚酯熔融物流至一侧流挤压机中, 将二氧化硅或氧化硅粉末加入该侧流挤压器内的该聚酯熔融物中, 并在其中加以分散, 分散、混合后的熔融浓缩物流回至一主要熔融物管线中, 而后利用静电搅拌器使该熔融浓缩物稀释, 以形成最终的浓度, 在使用静电搅拌器之前, 先加入液态形式的乙二醇与硅氧烷  
25 油, 随后将所述熔融混合物纺成丝。

16. 如权利要求 1 所述的聚酯纤维, 其中以具有相对粘度大于 1.55 的聚酯作为基准, 藉由添加脂肪族或脂环族的二元醇, 将该聚酯降解至该聚酯的预定目标粘度(相对粘度, 以 1 % 的重量溶解于间甲酚中所测得), 而该预定目标粘度为介于 1.40 至 1.55 之间, 较佳为介于 1.42 至 1.48 之间。

# 说明书

## 起球倾向降低的聚酯纤维 及其制造方法

5

本发明涉及一种抗起球(pill resistant)或低起球(low-pill)的聚酯纤维, 且特别是涉及一种属于具有明显地降低起球倾向的高度低起球型。本发明更涉及一种制造具有降低起球(pilling)倾向的聚酯短纤维的方法。

10 为了描述纤维的起球作用的特征, 抗挠曲磨损性(the flexing abrasion resistance)通常由所谓的金属线磨损试验来测定。在固定张力下让单纤维在细金属线上面往复地移动, 即使单纤维磨损直至断裂为止。因为金属线的直径与纤维的直径大小有相同的数量级(20-40 $\mu$ m), 而使得强弯曲应力(flexing stress)与磨蚀作用结合(请参考 Stefan Kleinheinz 所著作的“Textile Prufungen”第四版, 1991年六月, 由 Akzo Fiber Division, Wuppertal, 德国出版; 美国专利 US-A-5,858,529, 第3栏, 第54至65行)。公知不具有  
15 抗起球性质的聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维(polyethyleneterephthalate)的金属线磨损冲程周期值(wire abrasion stroke cycles; WASC 值)通常为介于3000至5000之间, 然而低起球性质的纤维的WASC值小于2000。

20 以聚酯纤维制成服装产品, 例如套装、衬衫或短上衣, 可具有耐用、尺寸稳定、折皱回复、免熨烫性质的优势。

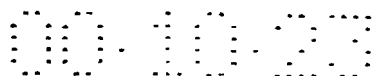
由这些纤维所制成的纺织品具有高稳定性与良好的抗磨损性, 使得穿着的服装不易起球。在关于纺织品方面, “起球”意味着小纤维球的形成, 例如服装表面的小结或小球状物。这些小球状物系由纤维末端或松弛的纤维部分伸出服装表面并盘绕所产生, 而由于纤维的高强韧度, 使得这些小球状物  
25 附着于服装表面而不易落下来。因此, 服装的外表容易受到损坏, 因而降低服装的可用性(请参考德国专利 DE-A-27 13 508)。

因此, 改进用于生产服装的聚酯短纤维(plyester staple fibers)原料的性质是有其必要性, 以使得这些纤维不易起球或几乎完全避免起球。

已经提出许多消除或降低起球或起球倾向的方法。

30 一个公知方法为纺织具有低分子量的聚酯, 例如低溶液粘度(相对粘度)。在纺丝挤出机(spinning extruder)内使用乙二醇添加剂, 请参考美国专利



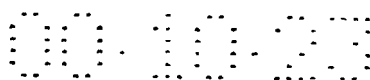


US-4,359,557。藉着降低强度(tenacity)、抗磨损性与抗弯曲性，以明显降低这些小球状物的耐久性。聚酯的数量平均分子量(number average molecular weight)与纤维的抗弯曲磨损性大约呈线性关系(请参考 Melland Textilber.1970,p.181；Chemiefasern + Text.Anwendung-technik Textil-Ind.23(1973), p.181)。藉由降低分子量以降低起球倾向的效果在实际利用方面有其限度。为获得免于起球的聚酯纤维，需要将融化粘度降低至熔融状态下的纺丝已不再可行(与 Textilpraxis international, 1984 年 4 月，374 页比较)。因此，由前述的方法无法获得免于起球的聚酯纤维纺织品。因此，本发明的目的是寻找一种添加剂，该添加剂降低起球倾向，同时不明显地降低聚酯的融化粘度。

另一种制造低起球的聚酯纤维的公知方法为在缩聚反应中混入含有支链的成分(branching components)。以多价(multivalent)羧酸或醇类，例如三羟甲基丙烷(Textilpraxis International 1993, p.29；DE-OS 2-046 121)、季戊四醇(加拿大专利第 901716 号)或其他支化剂，来改变聚酯的性质。藉由所述化学改性，能缩短大分子的长度，但由于高的重量平均分子量(weight average of the molecular weight)能维持高的融化粘度，结果是降低纤维的抗磨损度与抗弯曲度，进而降低起球倾向。支化剂的使用已在许多专利中叙述过，例如专利 FR-A-1 603 030。然而若从纺丝的无瑕疵(spinning faultlessness)方面考虑，这些方法引起一些重要的问题，而其中之一即为短的纺嘴(spinnerets)耐用年限。另外，由于不够彻底的纺丝清洁而影响直接成条机纤维条的进一步加工而产生问题。由以上述的化学改性的聚酯来制成具有小于 3 分特的细纤维度的低起球纤维产品将具有其困难性。

另一种公知方法是将特殊的化学键，主要为-Si-O-键(在下文中称为 SiO-键)并入聚酯链，但此化学键并不参与反应，直到在后续纺丝加工中有水或水蒸气的处理过程中才会被水解。此种方法既可获得熔融纺丝法所需的融化粘度的聚酯，又容易执行，从而，在最终纺丝过程中的水解作用发生时，才能藉着降低分子量，以降低起球趋势。许多专利述及在制造聚酯过程中将二价与/或多价含 Si 的添加剂藉由缩合反应并入聚酯链，借此以硅-有机化合物，例如以硅酸四乙酯(tetraethyl silicate)、或磷酸硅烷三醇(silanetriol)酯作为改性剂(modifiers)。

美国专利 US-A-3,335,211 中描述制造具有改善抗起球性的聚酯短纤



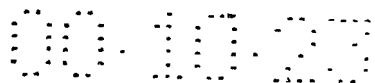
5 维，而此聚酯短纤维系由具有熔化粘度 100 至 600Pas(在 275 °C 下)的无水聚对苯二甲酸乙二醇酯所制成，而此聚对苯二甲酸乙二醇酯中每摩尔乙二醇含 0.10 至 0.75 克的硅原子。硅酸酯(silicate esters)，例如为溶解于乙二醇中硅酸四乙酯，在缩聚反应中并入聚合链中。欧洲专利 EP-A-0 262 824 同样地建议将聚酯纤维改性(modification)，聚酯纤维的改性是藉由硅酸四乙酯与后续加工的水处理来达成。

德国专利 DE-A-17 20 647 同样地建议在缩聚反应过程中将酯与/或盐类，例如三羟基硅乙烷(silanetriethane)磷酸盐，且特别是由三甲氧基硅乙烷磷酸的二乙酯(diethylesters)，并入聚酯链。

10 德国专利 DE-A-27 13 508 与 DE-A-24 53 231 建议在缩聚反应中将相对于对苯二甲酸二甲酯(dimethylterephthalate)的重量百分比为 0.008 至 2 的二苯基二羟基硅烷(diphenylsilanediol)作为共同成分(co-component)并入聚对苯二甲酸乙二醇酯中。

15 德国专利 DE-A-41 11 066 描述以 SiO<sub>2</sub>-基改性的聚对苯二甲酸乙二醇酯系将对苯二甲酸(terephthalic acid)经由不断地直接酯化作用(direct esterification)而得。将硅酸甲氧基乙酯或硅酸丙酯混入聚合物，使得聚合物的硅含量为 300 至 700ppm。此乃藉由在缩聚反应中不断地加入硅酸甲氧基乙酯或硅酸丙酯而得者，而预聚体(prepolymer)的重量平均分子量介于 900 至 16000 克/摩尔之间，多分散性(polydispersity)指数介于 1.5 至 2 之间，温度介于 260 至 290 °C 之间以及压力介于 1.5 至 2.5bar 之间。硅酸盐与预聚体之间的反应持续时间至少需要 5 分钟。

市场上所提供的免起球纤维乃根据上述方法制成，而此方法是在缩聚反应中混入对水解灵敏(hydrolysis-sensitive)的硅化合物。由于对水解灵敏，基于对苯二甲酸二甲酯的酯交换反应(transesterification)法目前几乎是唯一应用  
25 在这些连续反应的方法。然而，若使用目前主要应用的直接酯化法，则因在酯化反应中会产生水而增加相当大的困难度。在实行生产方法时，仍需面对其他问题。为了获得一定程度的聚酯的熔化粘度(melt viscosity)与成品纤维的相对最终粘度(relative end viscosity)，相对于起始相对粘度此相对终端粘度已降低了一定的量，在纺丝之前聚酯必须先调整至一固定的聚合度，同时固定  
30 数目的水解灵敏(hydrolysis-sensitive)的 SiO<sub>2</sub>-键必须并入聚酯中。并入的 SiC-键的数目与大分子的数目相关，并能决定纺丝后的相对粘度的降低程度。这



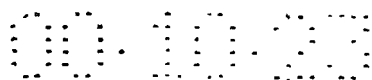
需要在聚酯生产中非常准确地控制加工参数与准确地控制所添加的改性剂的量。另一方面，在纺丝之前，聚酯必须保持绝对地无水状态，因此，含有 SiO-键的聚酯经常仅能用在直接纺丝过程(direct spinning process)中(即不需要中间的成粒步骤)，或需要施用附加的特殊操作步骤。

- 5 美国专利 US 5,858,529 披露了另一种制造方法，由此方法制成的聚酯纤维具有高抗球性，其中将含重量百分比为 1 至 7 的一特殊聚亚烷基二醇嵌段共聚物(polyalkylene glycol block copolymer)的聚酯进行化学改性，而此聚亚烷基二醇嵌段共聚物具有疏水性的聚氧化丙烯(hydrophobic polyoxypropylene)核芯与连接至核芯的聚氧化乙烯(polyoxyethylene)。该生产  
10 短纤维的方法是先将标准的聚酯(normal polyester)与嵌段共聚物(block copolymer)，再进行纺丝。

前述的方法皆有缺点，这些方法或者需要将聚酯特别改性，或者需要对纤维或纺织品进行特别的后续处理步骤。

- 以上所述的聚酯的化学改性，例如用三羟甲基丙烷、季戊四醇、环氧乙  
15 烷环氧丙烷嵌段共聚物(ethyleneoxide propylene oxide block copolymers)进行改性或将 SiO-键并入聚合物链中，有附加的缺点，此缺点为必须在聚酯缩合过程中或缩合之前加入化学改性剂。因此，这些改性剂会污染反应器，因而使得生产设备无法使用于不同类型的聚酯。对于目前连续性的缩聚反应设备单元，其一般可生产聚酯达到 600 吨/天，但若改变配方会产生出太多无用的  
20 过渡材料(transition material)，使得此缩聚反应设备单元的操作模式是不经济的。

- 不须经由化学改性而能影响聚酯的起球性能的一可能性为在纺丝过程之前或纺丝过程中加入添加剂。硅氧烷油(silicone oils)，例如聚二甲基硅氧烷(polydimethylsiloxanes)或聚甲基苯基硅氧烷(polymethyl phenylsiloxanes)，  
25 可用作纺丝过程中聚合物的添加剂(请参考 Textilpraxis International, 1984 年 4 月，第 374、375 页)。在此刊物中，将重量百分比为 0.1-2 % 的聚硅氧烷(polysiloxanes)(温度为 20 °C，粘度范围 100 至 500mPas)掺入熔融物挤压机(melt extruder)的加料漏斗中，使其与市售的小粒的聚酯混合，再于纺嘴温度 290 至 295 °C 下，将此混合物压出并使其成丝。上述方法可明显地降低抗弯  
30 曲磨损性(flexing abrasion resistance)。改性后的 PES 单纤维受到弯曲磨损应力而分裂成单根的原纤维(fibrils)。由于此种分裂，而导致原纤维过早破损。



当将硅氧烷油以惰性物质的形式并入聚酯母体(matrix), 织物的机械性质变化并不明显, 断裂时的伸长率(elongation)与强度(tenacity)以及纤维的最初尺寸单位(module)几乎不受影响。若与纯聚酯熔融物相较, 聚酯/聚硅氧烷混合物(含有高达 1.8 % 重量比的聚硅氧烷)显示出熔化粘度的降低程度小于 5 %。

- 5      专利 DD 104 089 描述加入分子量小于 4000 克/摩尔的硅氧烷树脂(silicone resins)(甲基苯基聚硅氧烷 methylphenylpolysiloxanes)能增加熔化粘度, 而能容易地纺出低分子的聚酯, 而能制造出 WASC 值约 900 的低起球聚酯纤维。根据专利 DD104 089, 将包含有数个可酯化的-OH 基的硅氧烷树脂加入缩聚反应中, 而形成分支结构, 从而增加大分子的重量平均分子量。在
- 10    专利 DD104 089 中, 在引入分支改性剂(branched modifying agents)时, 起球倾向的降低可归因于上述效果。

缺少可酯化的-OH 基的聚硅氧烷(polysiloxanes)具现其主要的缺点, 作为纯惰性添加剂, 在进一步加工过程中, 聚硅氧烷能迁移至纤维表面, 因而有负面的效果, 如在染色过程中。而且, 添加剂的洗出(wash out)结果, 使得抗

15    起球效果散失。使用多官能团(polyfunctional)的硅氧烷油(例如有多于 2 个可酯化的-OH 基)而形成的分支物亦有缺点, 若从纺丝的无瑕疵与纺丝清洁(spinning cleanness)方面考虑, 支化剂会产生问题。

另一种已知的用于聚酯的添加剂为二氧化硅  $\text{SiO}_2$ , 以二氧化硅来降低起球倾向, 需要附加的处理方法。合成的二氧化硅粉末实际上通常用于赋予触

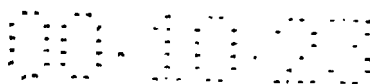
20    变性, 是作为分散剂、增稠剂(增加熔化粘度)以及防粘连剂(anti-blocking agent)(在薄膜中)。

根据德国专利 DE-A-29 09 188, 将具有 1 至 100nm 直径大小的二氧化硅颗粒或胶态二氧化硅(colloidal silica)颗粒并入聚酯, 能消除纺丝聚酯纤维的表面不平坦。

- 25    根据日本专利 JP-A-55 112-313, 若使用重量百分比为 0.5 至 10 % 的二氧化硅(二氧化硅; 颗粒尺寸小于或等于 80nm), 能降低特殊的共聚酯纤维(其中 0.1 至 10 % 的酯键为磷酸酯)的起球倾向。然而, 所述特殊方法需要以热水、水蒸气和/或溶剂对聚酯纤维进行后续处理。

根据专利 DE 1 237 727 与专利 DD 104 089, 胶态二氧化硅在缩聚反应

30    中以悬浮体的形式作为添加剂。需要完全排除湿气直到开始纺丝为止, 以此方法能增加熔化粘度。若使用类似上述以具水解性的纯  $\text{SiO}_2$ -键并入聚酯的化



学改性法，需要以热水、水蒸气 and/或溶剂对聚酯纤维进行后续处理。

根据目前已述及的方法，将二氧化硅粉末直接加入聚酯熔融物或加入未排除湿气的聚酯颗粒中，以此方法可获得低起球性的聚酯纤维。本发明首先提出一种以纯的二氧化硅粉末将市面上可购得的标准聚酯(standard  
5 polyesters)进行改性，以降低起球倾向的制造方法。而专利 DE-A-404 1042 中所使用的二氧化硅，仅用为增加 POY 纺丝机的纺速。

根据本发明的目的，提出一种具经济性的低起球或免起球的聚酯纤维的制造方法，且特别是有关市面上可购得的标准聚酯，特别是以对苯二甲酸(terephthalic acid)与乙二醇(ethylene glycol)为原料的聚酯，并在纺丝过程中加  
10 入少量适宜的添加剂以有利的方式对所述聚酯进行改性。结果是，在纺丝之后，依照本发明的方法所制造的聚酯纤维可明显地降低起球倾向。本发明的纤维生产方法与一般聚酯加工相差不多，即，可以用纤维生产厂家的现有设备生产所述纤维而没有任何问题。

根据本发明的权利要求 1，通过提供一种抗起球与低起球的聚酯纤维  
15 根据本发明的权利要求 14，通过提供一种抗起球与低起球的聚酯纤维的制造方法，可解决所述问题。具有降低起球倾向的本发明的聚酯纤维具有权利要求 1 所定义的组成，从而藉由三种不同改性剂的组合，以意想不到的重要方式来改善纤维的抗起球性是重要的。

根据本发明，和标准聚酯一起使用的三种添加剂为：

- 20 1. 二元醇(diols)，二元醇选自乙二醇(ethylene glycol)、二甘醇(diethylene glycol)与三甘醇(triethylene glycol)所组成的组；  
2. 硅氧烷油(silicone oil)；以及  
3. 二氧化硅粉末或氧化硅粉末(silica powder)。

本发明以纤维 Trevira®350 作为抗起球纤维的比较尺度。从抗起球性方面考虑 Trevira®350 的纤维品质，Trevira®350 的 WASC 值小于 700，而本发明仅藉由将添加剂添加于标准聚酯中，即首次以有利并经济的方式获得与 Trevira®350 相同品质的纤维。这是因为添加剂硅氧烷油与二氧化硅具有不同的操作机制，而导致协同效应(synergistic effect)的发生。根据本发明的制造方法，在纤维的纤度为 2.4 分特与更细的 1.7 分特的情况下，能获得具有高  
25 度低起球的 WASC 值，如表 1 所示(表 5 中的实施例 16 与实施例 18)。  
30

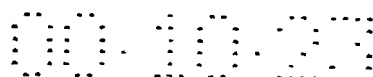


表 1

纤维支数(纤度)	2.35 分特	1.69 分特
强度	2.92cN/分特	2.90cN/分特
伸长率	52 %	48 %
WASC	618	696

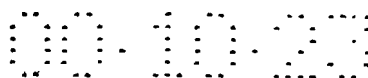
经由广泛的纺丝试验, 将前述的本发明添加剂 1. 至 3. 加入市售的标准聚酯中, 不论是个别加入或 1. 与 2. 或 1. 与 3. 的组合加入确实获得具有高度低起球的聚酯纤维(WASC 值小于 700)。但若从经济面与纺丝无瑕疵方面考量, 基于所加入的三种添加剂量, 用所述添加剂的组合仅能降低聚酯纤维的起球倾向至 WASC 值约为 1000 左右, 而在现有技术中并未描述该发明特征。

以乙二醇作为唯一的添加剂, 最多能降低抗起球性至 WASC 值为 1200, 而达到可纺性(spinnability)的极限。WASC 值与所加入的乙二醇的量大约呈线性关系(如图 1 所示)。

10 已知有许多硅氧烷油, 而这些硅氧烷油皆用为滑行剂(gliding agent)或润滑剂(lubricating agent)。通常的硅氧烷油, 例如为聚二烷基硅氧烷、聚二芳基硅氧与聚烷基芳基硅氧烷。本发明优选使用的硅氧烷油为聚二甲基硅氧烷, 例如为 Baysilon<sup>®</sup>M 1000。优选的硅氧烷油为具有末端可酯化羟基的硅氧烷油, 而其中优选为具有末端可酯化的 OH-基的聚二甲基硅氧烷。

15 预先排除交联(cross-linkages)效应, 本发明使用具有二个可酯化的 CH-基的硅氧烷油, 更优选为具有二个末端可酯化的 OH-基的硅氧烷油, 优选是相应的聚二甲基硅氧烷。Struktol<sup>®</sup> polydis 3999 的硅氧烷油属于此种类型, 即为德国汉堡 Schill & Seilacher 所制造的以二羟基为末端基的聚二甲基硅氧烷。图 2 所述的实例显示与缺乏 OH-基的聚二甲基硅氧烷相较, 所述硅氧烷油对聚酯纤维的抗球性的效果增加。相较于其它类型的硅氧烷油, Struktol<sup>®</sup> 20 的硅氧烷油更能改善纺丝无瑕疵性与纺丝清洁性。而且, 现已发现, 若仅单独使用硅氧烷油或同时使用硅氧烷油与乙二醇作为聚酯的添加剂, 则随着硅氧烷油含量的增加, 对起球倾向与 WASC 值的影响会明显地降低(如图 2 所示)。

25 使用本发明特别优选的硅氧烷油, 例如 Struktol<sup>®</sup>, 与使用可即时降解(degradation)聚酯与乙二醇, 金属线磨损冲程周期值(WASC value)可达到 1000 的范围内(比较图 2), 但需藉由加入大量的添加剂, 才能获得此范围,



并不满足高度低起球纤维的要求。甚至同时加入在图 2 中所示的 Struktol® 的最高添加量与重量百分比为 0.1 % 的乙二醇，WASC 值仍无法达到大约 900 以下的值。

类似于 WASC 值与硅氧烷油的添加量的相互关系，也可以观察到，以  
5 二氧化硅作为添加剂，随着二氧化硅的添加量增加，WASC 值会明显地降低，但只能降低至一特定值。甚至同时加入乙二醇，与在图 3 中所示的二氧化硅的最高添加量，WASC 值仍无法达到大约 1000 以下的值。仅通过加入大量二氧化硅获得所述值，但仍不符合高度低起球纤维的要求。因为若使用大量的二氧化硅，将无法让二氧化硅以所需的细分形式加入聚酯中。而这  
10 可以导致纺嘴处压力积累的增加，因而缩短纺嘴的耐用年限，或阻塞纺嘴孔。因此，根据本发明，优选将二氧化硅的量维持在重量百分比 1 % 以下，更优选的重量百分比范围为 0.05 至 0.3 % 之间，并通过适当的混合元件 (mixing elements) 将二氧化硅粉末均匀地混入聚酯中。

因此，现发现，WASC 值与添加的二氧化硅含量、或与单独添加的硅  
15 氧烷油含量、或与同时添加乙二醇与硅氧烷油的硅氧烷油含量的相互关系并不呈线性关系。不论乙二醇与二氧化硅的组合或乙二醇与硅氧烷油的组合，在每种情况下添加剂的添加量与 WASC 值的基本关系相同。纤维中的添加剂的含量到达一特定值后，其对 WASC 值的影响很小(如图 2 与图 3 所示)。为了得到小于 1000 的 WASC 值，则需要添加大量的二氧化硅(与乙二醇)或硅  
20 氧烷油(与乙二醇)，然而在前者中会降低纺丝的品质并影响后续加工，在两种情况下均会过度增加产品的价格。

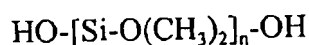
根据本发明的权利要求 14，通过制造出低起球倾向的所述聚酯纤维的  
本发明的方法解决了上述问题。因此，本发明亦涉及一种制造方法，其中通常用在制造标准纺织纤维中的均聚酯(homopolyester)与共聚酯(copolyester)  
25 的改性是通过将改性剂合适地引入聚酯熔融物中或在挤压机中熔融之前将添加剂适当地加入干的细粒中而获得，而由此改性后的聚酯能纺成低起球或免起球的聚酯纤维。在本发明的制造方法中引入了术语“Late Addition Technology”(与美国专利 US-A-5,858,529 比较)。

关于添加剂 1；本发明的聚酯纤维的相对粘度通常为 1.37 至 1.58，优  
30 选为 1.40 至 1.55，最优选为 1.42 至 1.48(以 1 % 在间甲酚中测量)。为了改善纺丝性能(spinning performance)，本发明使用较高的分子聚酯，而其相对

粘度例如为  $RV = 1.65$ ，而藉由添入二元醇，例如为乙二醇、二甘醇或三甘醇，来降解此较高的分子聚酯至所述聚酯的所需相对粘度。因此，需要使用相应量的脂肪族或脂环族的二元醇来分别降解此较高的分子聚酯。以乙二醇为例，用量范围通常在重量百分比 0.03 至 0.28 % 之间，且依聚酯的起始粘度而定。若使用细粒，可将二元醇加入挤压机的加料区或在直接纺丝过程中掺入熔融物管线。在本发明的较佳实施方案中，使用乙二醇作为二元醇。

根据本发明的制造方法，除了使用乙二醇之外，还包括下列成分，且以添加剂 2. 与添加剂 3. 表示。

关于添加剂 2，添加相对于所使用的聚酯量的重量百分比为 0.003 至 2.0 %，优选为 0.05 至 0.5 % 的硅氧烷油。不含可酯化的 -OH 基的市售的硅氧烷油，例如为由 Bayer 公司制造的 Baysilon<sup>®</sup>M 1000，其在 20 °C 下的动态粘度 (dynamic viscosity) 为 1400mPas。为了能够利用硅氧烷油来降低聚酯纤维的起球倾向，特别是在实践中有利，根据本发明，优选使用具有二个末端可酯化的 OH-基的硅氧烷油。特别优选为具有末端 OH-基的二羟基封端的聚二甲基硅氧烷，其化学式为：



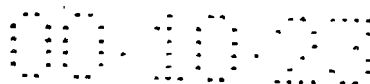
$n=8-60$ ，优选  $n=40$ 。

( $n$  = 重复单体单元的平均值)

所添加的硅氧烷油几乎不影响聚合物的降解。但藉由酯化至少部分的可酯化的羟基与聚合物母体，相对于纯的惰性聚硅氧烷，在后续加工中，所述基团不会迁移至表面，因而不会造成干扰效应 (interfering effect)，例如在纤维的染色过程中。从而也排除了洗出添加剂的危险。

特别优选的具有末端可酯化的 OH-基的市售的硅氧烷油的一个实例是由德国汉堡 Schill & Seilacher 所制造的 Struktol<sup>®</sup> polydis 3999，该硅氧烷油的聚合度为  $n=40$ ，而该硅氧烷油在 20 °C 下的动态粘度为 82mPas。藉由添加该硅氧烷油，能明显改善纺丝功能，即纺丝的无瑕疵方面与纺丝的清洁方面 (相较于不使用 Struktol<sup>®</sup> 的纺丝试验)。因此，该硅氧烷油可作为非常优良的内部滑剂。高的 spir-draw 比率，即拉紧的导丝 (pull-off godet) 的速率与挤压出纺嘴孔的速率比，很可能导致低分子硅氧烷油 Struktol<sup>®</sup> 在纤维中以特别有利的类似原纤维 (fibril-like) 的方式排列，以便促进纤维中个别原纤维的分裂，因而明显地改善了抗起球性。





关于添加剂 3 ; 添加重量百分比为 0.003 至 1.0 % , 优选为 0.05 至 0.5 % 的细分的合成二氧化硅粉末, 此二氧化硅粉末的初始颗粒尺寸(primary particle sizes)小于 30 $\mu$ m 。这是指多孔的二氧化硅粉末, 其是由高温加工(焰色水解作用、电弧、等离子体)或湿法(沉淀氧化硅、硅胶)制得。特别优选为具有初始颗粒尺寸小于 100nm 的热解二氧化硅。

特别优选的市售产品为如由德国法兰克福 Degussa 公司藉由焰色水解作用所制造的 Aerosil®200 、 Aerosil®300 或 Aerosil®130 产品。另一商品, 例如为 Grace 公司制造的 Syloid®, 一种微米化的合成氧化硅(平均初始颗粒尺寸为 3-4 $\mu$ m)。本发明的二氧化硅的功能并不是如前所述为增加熔化粘度, 但很可能在纤维内形成预定的断裂点, 而导致在张力负载与扭转变形的过程中断裂。

作为另一种选择, 使用含有重量百分比为 1-15 % , 优选为 5-15 % 的二氧化硅的母料(masterbatch)。从而, 母料与添加剂以有利的方式加入挤压机内或聚酯熔融物中, 或母料与添加剂分别通过适当的装置预先加到细粒中。

将二氧化硅粉末掺混到 PET 中, 例如藉由所谓的熔融预处理方法(melt conditioning method)以连续对聚酯熔融物改性(德国专利 DE 40 39 857 C2)而进行。根据熔融预处理方法, 部分的熔融物从熔融物的主熔融物流中取得, 而此部分的熔融物能直接得自缩聚反应或从熔化装置获得。将该部分熔融物送入侧流挤压机(side stream extruder), 在此处供应二氧化硅添加物, 再加以分散。随后, 分散、混合后的熔融浓缩物流回主要熔融物管线(melt line), 而后利用静电搅拌器使此熔融浓缩物稀释, 以形成最后的浓度。以液态形式加入硅氧烷油与乙二醇。在使用静电搅拌器之前, 这二种液态添加剂先加入主要熔融物管线中。

而且, 如果直接以标准 PET 细粒开始并在纺丝挤压机内熔化该标准的 PET 细粒, 将二氧化硅粉末、硅氧烷油与乙二醇直接加入纺丝挤压机内的 PET 细粒中, 混合聚对苯二甲酸乙二醇酯与添加剂, 接着再将混合物加以纺丝也是可行的。

如前所述, 可以纯物质或混合物或母料的方式加入本发明的添加剂或添加剂混合物。另外, 可以加入其它添加的物质和添加剂并纺丝。聚对苯二甲酸乙二醇酯本身可以早已含有常用的添加剂, 例如消光剂(mattng agents)(二氧化钛)、稳定剂、催化剂等等。本申请中“聚对苯二甲酸乙二醇

酯”(PET)或“聚酯”意指聚酯含有至少摩尔百分比为 90 % 的聚对苯二甲酸乙二醇酯单元以及最多摩尔百分比为 10 % 的来自除了乙二醇之外的二元醇, 例如为二甘醇、1,4-丁二醇或来自除了对苯二甲酸之外的二羧酸, 例如为异苯二甲酸(isophthalic acid)、六氢化对苯二甲酸、二苯并酸(dibenzo acid)。

- 5 如果需要, 聚对苯二甲酸乙二醇酯可以附加地用少量前面已经提到的支化剂, 例如三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、季戊四醇、丙三醇、均苯三酸(trimesic acid)、偏苯三酸(trimellitic acid)或均苯四酸(pyromellitic acid)加以改性。最初的聚酯也可能包含已知的添加剂, 以改善染色能力, 例如为 3,5-羧基苯磺酸钠(sodium-3, 5-dicarboxybenzenesulfonate)。
- 10 本发明方法的优点为在所有时间内缩聚反应装置可使用相同的标准装置。在直接酯化作用或酯交换反应后可以使用纺织物标准细粒。仅在缩聚反应之后, 在纺丝之前, 加入因特殊条件所需的添加剂, 如此才能具有高的活性与经济效能。因此, 根据本发明, 在短的停留时间(residence time)内将具有所需效果的添加剂混入高度粘性的聚酯熔融物中, 并不需要任何缩聚反应条件(抽真空以去除低分子的分裂产物(low-molecular splitting products)),
- 15 亦不会对可纺性造成负面影响。而且, 这些添加剂具有稳定性, 而不会被洗出去。

- 下面通过下列实施例和附图对本发明的纤维或其制造方法进行更详细说明, 其中制造短纤维的纺丝机与拉伸方法(drawing method)为本领域普通技术人员所公知, 例如描述在 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry(Ullmann 工业化学百科全书), 第 5 版, Vol. A10, Fibers(纤维), 3. General Production Technology(通用生产技术), 第 550 - 561 页。
- 20

附图说明:

- 图 1 所显示为不同实施例中所测定的 WASC 值对所添加的乙二醇含量的变化, 其中 WASC 值是在纤度为 2.4 分特的聚酯上测得的;
- 25

图 2 所显示为 WASC 值对所添加的硅氧烷油(分别为 Struktol<sup>®</sup>, Baysilon<sup>®</sup>)含量的依赖关系, 图 2 亦显示 WASC 值与所引入的硅氧烷油(Struktol<sup>®</sup>)量以及同时添加的重量百分比为 0.1 % 的乙二醇之间的相互关系;

- 图 3 所显示为不同实施例中所测定的纤度为 2.4 分特的纤维的 WASC 值与二氧化硅含量以及同时添加的重量百分比分别为 0.1 %、0.14 % 的乙二醇的相互关系; 以及
- 30

表 2

实施 例	纤度[分特]*	EG**	硅氧烷油	二氧化硅在 PI 1 中的最终浓度
1	2.40	0.14 %		
2	2.40	0.14 %	0.40 % Struktol®	
3	2.40	0.14 %		0.50 % SiO <sub>2</sub>
4	2.40	0.14 %	0.40 % Struktol®	0.50 % SiO <sub>2</sub>
5	2.40	0.14 %	0.40 % Struktol®	0.20 % SiO <sub>2</sub>
6	2.40			
7	2.40		0.40 % Struktol®	
8	2.40		0.90 % Struktol®	
9	2.40	0.10 %		
10	2.40	0.10 %	0.40 % Struktol®	
11	2.40	0.10 %	0.90 % Struktol®	
12	2.40	0.10 %		0.20 % SiO <sub>2</sub>
13	2.40	0.10 %		0.50 % SiO <sub>2</sub>
14	2.40	0.14 %	0.40 % Struktol®	0.50 % SiO <sub>2</sub>
15	2.40	0.16 %	0.40 % Struktol®	0.50 % SiO <sub>2</sub>
16	2.40	0.16 %	0.40 % Struktol®	0.20 % SiO <sub>2</sub>
17	2.40	0.14 %		0.20 % SiO <sub>2</sub>
18	1.67	0.16 %	0.40 % Struktol®	0.20 % SiO <sub>2</sub>
19	2.40		0.60 % Struktol®	
20	2.40		0.40 % Struktol®	

\*最终纤度 \*\*乙二醇

从抗起球性方面考量, 这些实验的目的是获得 Trevira® 350 的纤维品质。表 3 列出 Trevira® 350 的纤维性质, 以作为使用相同方法测量的本发明

5 聚酯纤维的比较标准。

00.10.25

表 3

纤维 Trevira 350 的相对值(comparative value)(根据表 1 的方法测量)

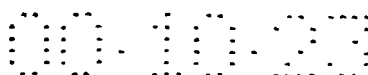
	Trevira®350	Trevira®350
纤度[分特]	2.36	1.64
强度[cN/分特]	2.69	2.64
伸长率[%]	50.84	28.46
WASC	545	655

根据本发明测得在纺嘴之下的挤出的丝束的下列粘度值：

表 4

5 实施例 1 至 20 的粘度(相对粘度)

实施例	相对粘度，以 1 % 在间甲酚中测量
1	1.471
2	1.458
3	1.456
4	1.446
5	1.445
6	1.650
7	1.641
8	1.630
9	1.500
10	1.497
11	1.493
12	1.490
13	1.479
14	1.440
15	1.436
16	1.432
17	1.467
18	1.427
19	1.638
20	1.631



实施例 6 代表零变化，即没有加入任何添加剂。

表 5

成品纤维的纺织数据

实施例	纤度[分特]	强度[cN/分特]	伸长率%	WASC*
1	2.34	3.38	48.37	1382
2	2.31	3.36	48.66	932
3	2.43	2.93	53.45	997
4	2.30	3.00	49.25	673
5	2.40	3.07	54.27	715
6	2.42	4.02	48.79	3008
7	2.41	3.98	54.50	1451
8	2.41	4.00	52.27	1304
9	2.44	3.61	52.86	1649
10	2.31	3.68	53.01	990
11	2.47	3.60	51.33	905
12	2.35	3.36	52.15	1208
13	2.37	3.21	54.97	1140
14	2.31	2.90	53.01	622
15	2.47	2.69	55.33	511
16	2.35	2.92	52.15	618
17	2.43	3.09	54.72	1045
18	1.69	2.90	47.97	696
19	2.37	3.90	52.10	2170
20	2.41	3.95	51.89	2273

\*WASC = 金属线磨损冲程周期值(wire abrasion stroke cycles)

5 可以观察到，根据本发明的制造方法，能获得具有高度低起球 WASC 值，且纤度为 2.4 分特与更细 1.7 分特的纤维，如表 1 所示(表 5 中的实施例 16 与实施例 18)。

相较于 Trevira® 350 纤维，纤度为 2.4 分特的实施例 14 至 16 与纤度为 1.7 分特的实施例 18 符合所有要求(如表 1 所示)。

00.10.23

虽然已经用优选的实施方案对本发明进行了本发明，然其并非用以限定本发明，任何本领域普通技术人员，在不脱离本发明的精神和范围内，可以进行各种变化与修饰，因此本发明的保护范围由所附的权利要求书所界定。

00.10.00

说明书附图

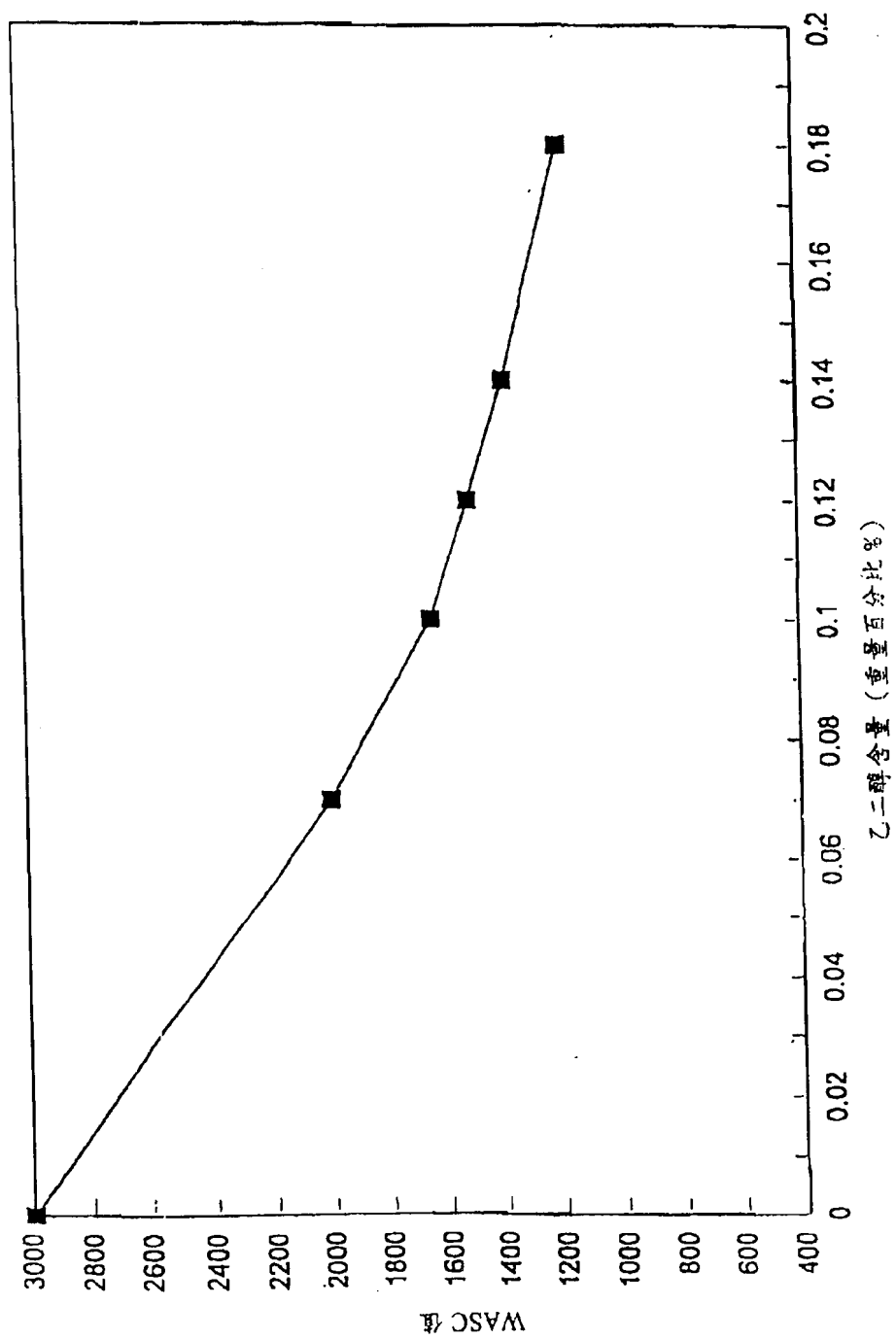


图 1

0.000

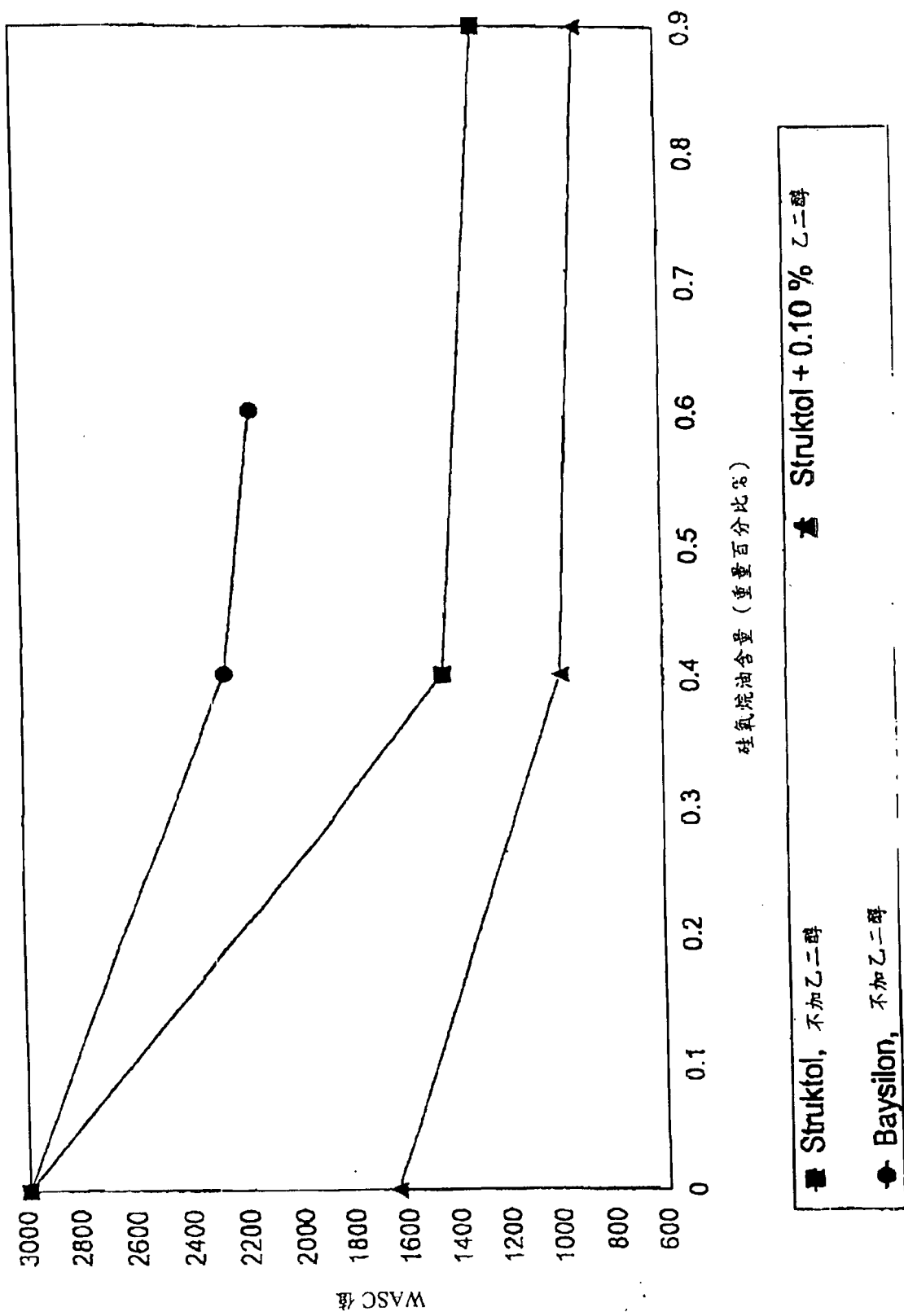


图 2



00.10.03

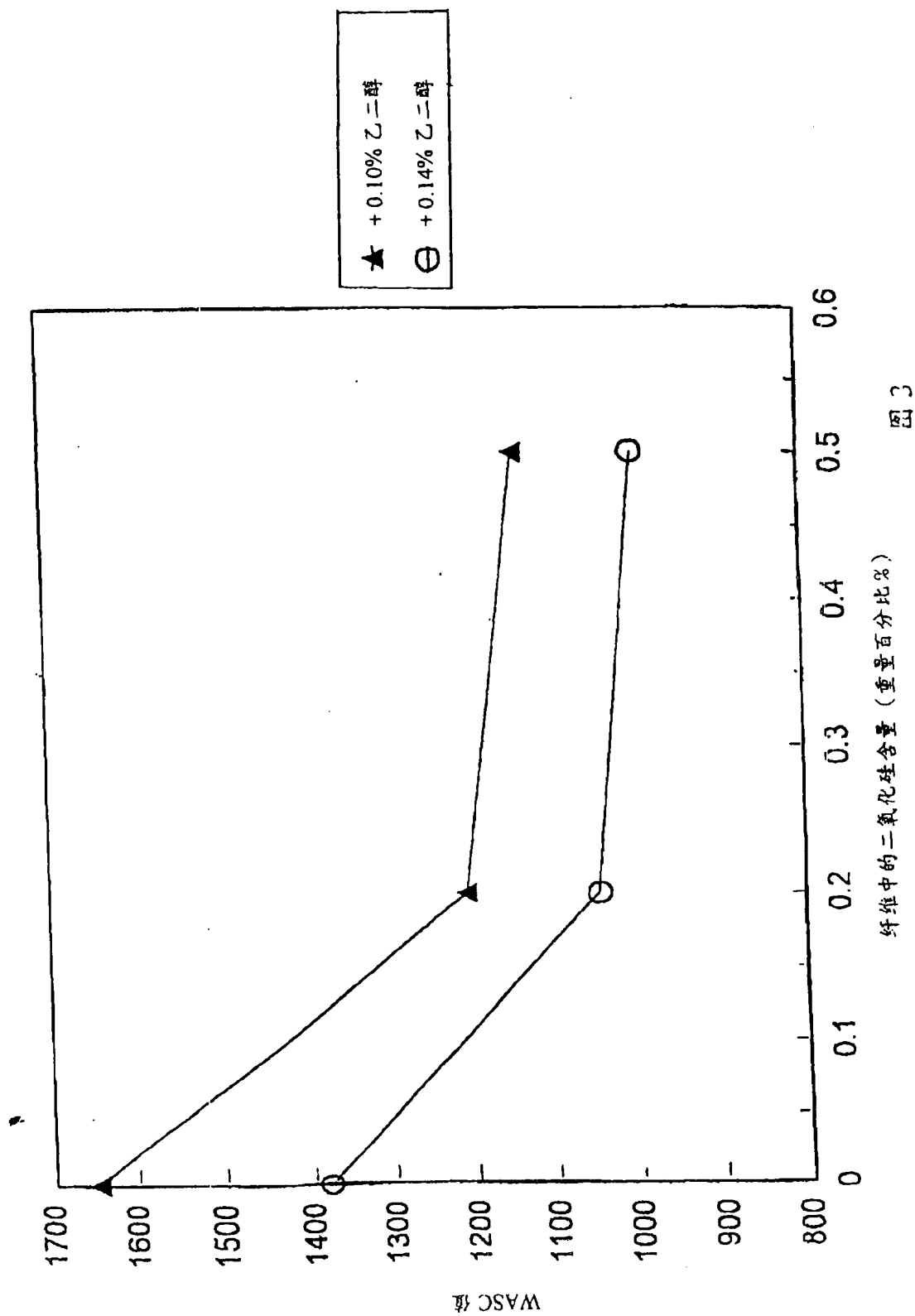


图 3

00.10.03

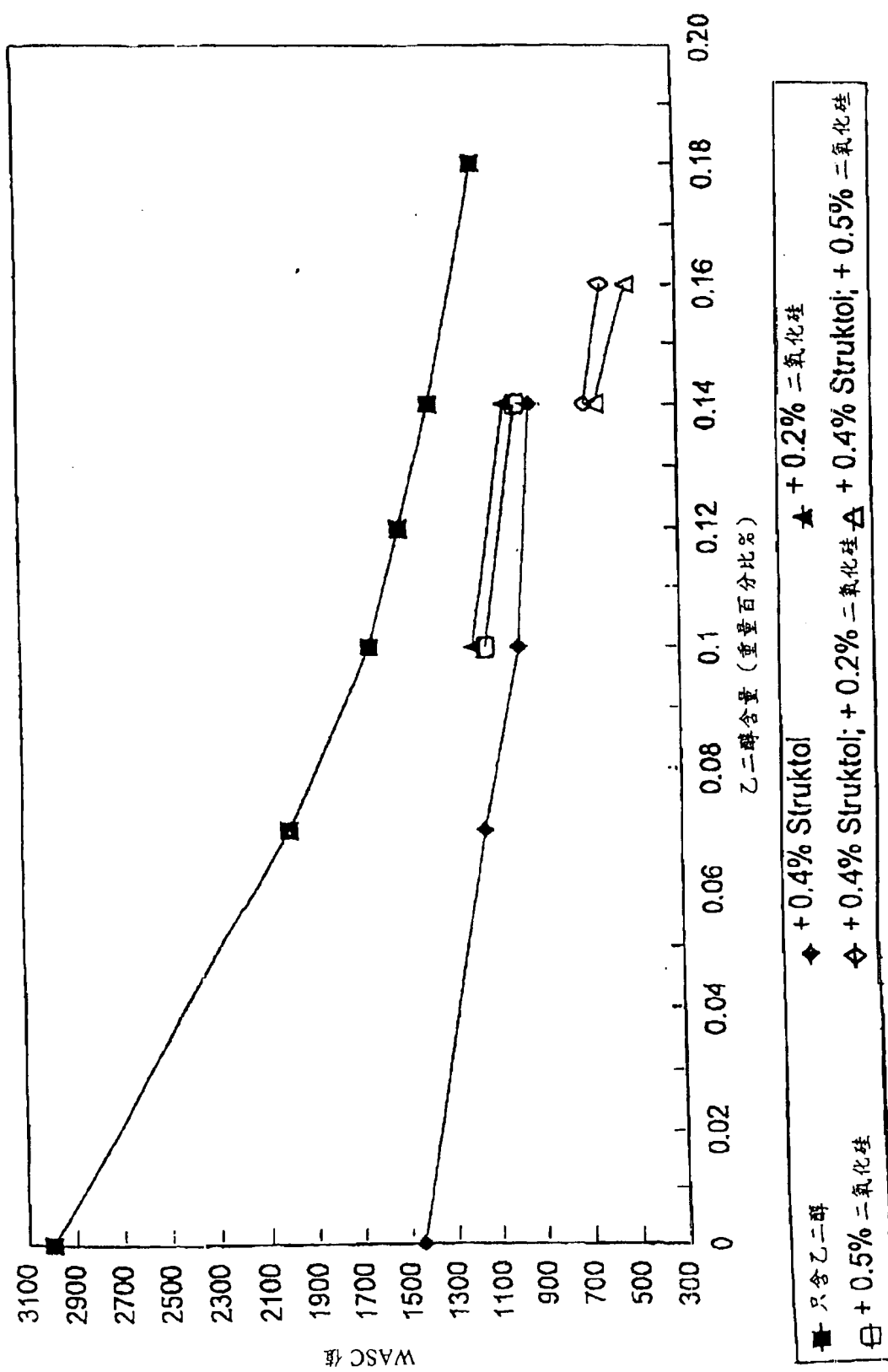


图 4



②特願昭 46-18942 ⑪特開昭 47-26597

⑬公開昭47.(1972) 10.25 (全4 頁)

審査請求 無

特 許 願

昭和46年8月30日

特許庁長官 佐々木 学 殿

⑯日本国特許庁

# ⑬ 公開特許公報

1. 発明の名称 ステップシリンダー
2. 発明者 東京都大田区西六郷2丁目57番5号  
山 崎 良 夫
- 他 1 名
8. 特許出願人 東京都大田区西六郷2丁目57番5号  
山 崎 良 夫
4. 添付書類の目録
 

(1) 明 細 書	1 通
(2) 図 面	1 通
(3) 願 書 副 本	1 通
5. 前記以外の発明者  
神奈川県横浜市鶴見区栄町2丁目20番8号  
山 崎 良 夫

庁内整理番号

692531

⑤日本分類

540D3



46 018942

方式 審 査

明 細 書

1. 発明の名称 ステップシリンダー
2. 特許請求の範囲

高速電磁弁と吐出チェック弁及び吸入チェック弁を組合せて成る電磁式ポンプの吐出口及び吸入口を方向切換弁の各々のポートに接続し、該方向切換弁をもって油圧シリンダーの方向規制するとともに、上記電磁式ポンプ、方向切換弁、油圧シリンダーを一体化し、油圧源及び配管を不要とし、上記油圧シリンダーのストロークを上記電磁式ポンプの応答周波数に比例するように制御することを特徴としたステップシリンダー

8. 発明の詳細な説明

本発明は高速ソレノイドと逆止弁の組合せで成るソレノイドポンプを入力周波数に応じて作動させ、ソレノイドポンプと一体となるシリンダーを操作するところの油圧源及び配管の不用な油圧ステップシリンダーに関する

ものである。

近年になって制御技術は各種産業の省力化に伴い、急速度に進展し、中でも半導体を主力とする電子技術及び流体を用いた油圧技術は制御の中心的存在であり、両者の特徴を生かして最小な電気信号で油圧を制御し、負荷をスムーズに制御するもの、或いはデジタル的な電気の入力信号によって油の流れを規制して負荷を制御するもの等すでに一般に広く知られている。

例えば電気-油圧サーボ弁に見られるように、微弱な電気信号を入力として、油圧の操作力により数トンの馬力を高速で制御することも行なわれる一方、数値制御の工作機械等に見られる電気-油圧パルスモータ等はまさにその代表例と言えよう。従って制御技術は→油圧の所持する数多の優れた特性、即ち大慣性力の負荷を急速に制御することができ、しかも簡単な機構に見られぬスムーズさ、並びに小型軽量であること等の諸特性を持つ

て、信号の伝達、処理、演算に欠かす事の出来ない電子技術を採用することにより非常に精度の高い制御も可能となるのである。

しかしながら油圧を使用するためには油圧源が必要となり、油圧操作機器へ、ホース及び継手類が配管され、長時間の洗滌が行なわれなければならない。

更に油圧源は数多の機器要素で配管結合される関係上、電気の直流電源及び空気圧源等と比較すると、価格は非常に高く、且ポンプ及びリリーフ弁等で発生する騒音、発熱が大きく、又これに関する対策も困難であり、振動による配管継手のゆるみによって生ずる油漏れが生じやすい。

一方油圧シリンダーに代るところの電動機と送りネジ機構で成る電動シリンダー等が知られているが、これらはネジ機構特有の背隙が存在し、慣性が大きく且速度が遅い欠点を有し、制御性の点では油圧シリンダーに劣るものである。

- 3 -

てソレノイド4を励磁させると、該ソレノイド4の可動鉄心と直結されるピストン5は上記発振器の周波数で往復運動をし、その結果、部屋7及び8に充填されていた油はピストン5のストロークに比例した容積の油を吐出すると同時に吸入する。ピストン5の振幅はソレノイド4内に設けられた可動鉄心の振幅と同一になり、しかも可動片は一定の間隔を励磁電流によってストロークするので、ピストンの往復によって得られる油の吐出量は一定となり、入力パルスの周波数に比例して増減する。又ソレノイド4はスプリングレスの可動鉄片型電磁装置で、内部に二個のコイルが配電され、該ソレノイド4の可動片は駆動回路2による2位置出力励磁電流によって、左又は右方向へ吸引される構造を有している。ここでソレノイドポンプ8の動作の詳細を説明するに、その吐出及び吸入行程を時間軸を拡大してながめてみると次のようになる。いまソレノイド4が図で左方向に励磁されピストン5が左方向へストロークすると、部屋7に

- 5 -

特開 昭47-26597 (2)

そこで本件出願人は油圧の数多の利点と電気の特徴を生かし、高速ソレノイド弁と逆止弁をポンプとする全く理想的な油圧ステップシリンダーを発明した。

以下発明の詳細を図面に基づき説明する。

第一図は本発明に依かる実施の一例である。図中に於いて1は電気パルス信号を出力とする発振器、2は電磁装置を超高速度で動作させる電磁装置の高速駆動回路、8は電磁弁と逆止弁より成るソレノイドポンプ、16は出力シリンダーの方向を制御する方向制御弁、21は該方向制御弁16に取付られた電磁装置、24は油圧シリンダー、29及び30は該油圧シリンダー24のストロークを規制するリミットスイッチ、12乃至15及び22乃至28は内部に油が充填され、上記諸要素を結合する通孔をそれぞれ示す。

次に動作の詳細を説明する。例えば第2図のような発振回路より得られる第8図に図示される発振出力波形を高速駆動回路2に与え

- 4 -

ン5が左方向へストロークすると、部屋7に充填されていた油は非圧縮性であるため該ピストン5のストロークに比例して通孔12に伝達され、バネ10に抗して逆止弁8を閉状態から開状態へと導き、通孔15に伝達され、方向制御弁16内に設けられた環状溝19を介して通孔22に伝達され、更にシリンダー24の左側部屋25に伝達される。上記通孔及び部屋は全て油で充填され且ピストン5及び17、並びに20は該ピストンの所持するランドで油の漏れを完全に防止しているので、シリンダー24のピストン20は上記ソレノイドポンプの行程による吐出量の容積分だけ右方へ作動することになる。一方吸入側に於いても全く同様であり、ピストン5の左方への移動によって部屋6の容積が増加し圧力が低下するので、これを補うためにシリンダー24の右側部屋27から通孔28、方向制御弁16内環状溝20、通孔14、部屋6の順で油が流れる。

次にピストン5が左方向最終点より右方向へ

- 6 -

と移動すると、部屋7の容積が増大し圧力が低下するので、逆止弁9は閉状態から開状態へと導びかれ、部屋6の油は通孔14に伝達され逆止弁9を介して部屋7に伝達される。従ってピストン5の戻り行程は通孔14、逆止弁9、通孔18によって部屋6、と7が短絡され次の駆動回路からの励磁電流に備える働きをするものであって、この間はソレノイドポンプの吸入行程であり、シリンダ-26は静止の状態を維持している。又この吸入行程中にシリンダ-24に外力が作用しピストン26を左方向へと作動させるように動いたとしても、逆止弁8に漏れが存在しない限りその位置は保持されるのである。

即ち上述の如く入力周波数に応じてソレノイドポンプは作動し、シリンダ24によって負荷を駆動することができ、しかも入力周波数を変えることによって速度を制御することができ、且ピストン5の径をピストン26の径に比較して充分に小にすれば極く微細な制御もで

- 7 -

イド21は左方へ吸引されてスプール17を左方へ連動し、その結果環状溝20は開状態から閉状態となり通孔14と22が連通し、且通孔15と28が連通されるので、ソレノイドポンプ8の作動によりシリンダ-24のピストン26を左方へと作動させることができる。そして今度はアーム28がリミットスイッチ29に接触すると、いままでソレノイド21が自己保持作用によって励磁されていた状態より開放され、再び第1図のスプール配置になる。

一方従来より考えられているソレノイド弁は動作速度が緩慢であり、このようなソレノイド弁を使用してポンプ作用を行ったとしてもポンプの吐出量が非常に小さく、上述したような系を構成すること事態が性能的に満足するものではなく、又とうてい考えられないことであった。しかしながら本件出願人は従来のソレノイド等の電磁装置に代わるもの的高速駆動の研究を今日まで継続し且中でも特許願第45-086602に見られるように、「直流電

- 9 -

き、更に又操作力を大きくすることもできる。ここで更に回路諸要素の詳細な役割を説明する。

発振器1は第2図のような回路構成であって、これはユニジャクショントランジスタ等の負性抵抗の原理を応用して発振作用をなすもので、該ユニジャクショントランジスタのエミッタ回路に接続される可変抵抗31を変えることによって、第8図の発振出力波形32が得られる。

上記発振器出力波形32を入力とする高速駆動回路は第4図のような回路構成であり先に特許願第45-086602号として出願した電磁装置の高速駆動回路であり、図中コイル88及び84はソレノイド4に内蔵されているものである。又方向、制御弁16は油圧シリンダ24の方向を規制するもので、リミットスイッチ29及び80の信号をソレノイド21に与えて制御するもので、ピストン26の先端に取付られたアーム28がリミットスイッチ80に接触すると、ソレノ

- 8 -

イド21の正極、抵抗、コンデンサ、直流電圧源の負極を直列接続し、該抵抗と該コンデンサとの接続点と該電圧源の負極と該コンデンサとの接続点へ電磁線輪とスイッチング素子とを直列接続し、上記スイッチング素子の閉時に於いて、上記電磁線輪を上記コンデンサの充電電荷によって瞬時的に励磁せしめる一方、上記抵抗をもって保持電流を与える電磁装置駆動回路に於いて、上記直流電圧源の正極と上記抵抗との接続点へサイリスタのアノードを接続し、該サイリスタのカソードを上記抵抗の他方の端子と電磁線輪及びコンデンサとの共通接続点に接続し、上記サイリスタのゲート極を抵抗等を介して上記電磁線輪の他方の端子とスイッチング素子との接続点へ接続し、上記スイッチング素子の開時に誘起する電磁線輪の逆起電力をもって、上記サイリスタを遮断状態から導通状態へと変換させ、上記コンデンサを瞬時的に充電させることを特徴とした電磁装置の高速駆動回路の発明をもつ



- 10 -

## 4. 図面の簡単な説明

図は本発明の実施の一例を示すもので第1図は本発明に係るステップシリンダーの系統図、第2図はユニジャクショントランジスタを使用した発振回路、第3図は該発振回路の出力電圧波形、第4図は特許願第45-086602に係る電磁装置の高速駆動回路を各々示す。

- |              |               |
|--------------|---------------|
| 1 ……発振器      | 24 ……油圧シリンダー  |
| 2 ……高速駆動回路   | 26 ……ピストン     |
| 8 ……ソレノイドポンプ | 29 ……リミットスイッチ |
| 10 ……方向切換弁   | 30 ……リミットスイッチ |
| 21 ……ソレノイド   |               |

特許出願人 朝 山 一 好

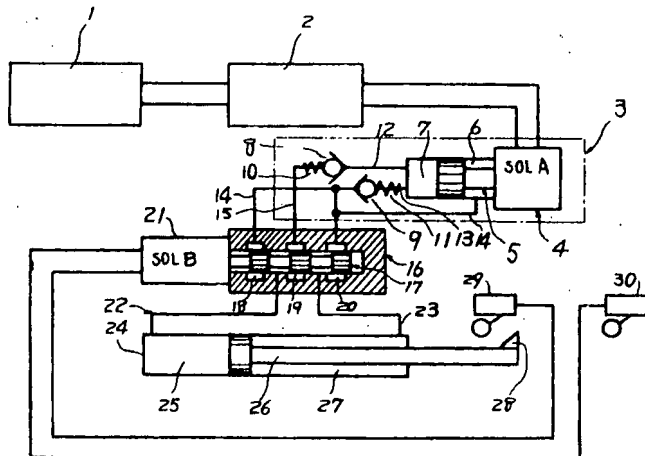
てして電磁装置の超高速化を可能ならしめたことによって、本発明のソレノイドポンプ式油圧ステップシリンダーを性能的にも価格的にも非常に価値の高いものとして製品化に成功をおさめることができたのである。

又上述以外の用途、例えばシステムを設計するに当って油圧は単に一部分にのみ必要である場合が多々あり、油圧を除く他の系は全て電気や空気圧等に依存している割合がかなり高く、このため一部分である操作機器として油圧を採用するには油圧ユニットが必要となり高価となるばかりか配管及び油漏れ等が生じやすいのが欠点である。

このようなシステムの一部に本発明による油圧ステップシリンダーを利用することは非常に大きな利点があり、油圧源及び配管は一切不必要であるので価格的にも非常に低価格で供給することができその利とするところはすこぶる大なるものである。

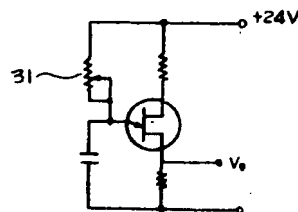
- 11 -

第1図



- 12 -

第2図



第3図

第4図

